

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estudio electroanalítico del sistema hexacianoferrato (III)

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Andrés Harto Castaño

DIRECTOR:

Pedro Sánchez Batanero

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

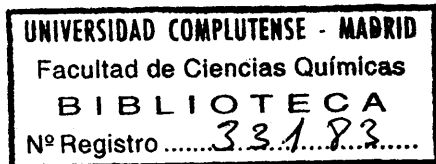
616404762
i36141975

ESTUDIO ELECTROANALITICO DEL SISTEMA
HEXACIANOFERATO(III)/ HEXACIANOFERATO (II).
APLICACION A LA DETERMINACION DE U(VI), Zr(IV) y Th(IV)

MEMORIA .

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta



ANDRES HARTO CASTAÑO

A mis Padres

A Mari Carmen, que lo hizo posible.

I N D I C E

	<u>Página</u>
I.- INTRODUCCION	
1.1.- Antecedentes bibliográficos.....	2
1.2.- Objeto del presente Trabajo.....	10
II.- <u>PARTE TEORICA</u>	
II.1.- Electroquímica de las disoluciones empleadas.....	16
II.2.- Estudio teórico de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	18
II.3.- Estudio teórico de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia de cationes pesados.....	44
II.4.- Estudio teórico del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mediante voltamperometría triangular cíclica.	52
Influencia de los cationes pesados.....	
II.5.- Aplicación de las curvas intensidad-potencial a la deducción teórica de los Métodos Electroquímicos Indicadores - Clásicos de detección del punto final en la valoración de U(VI), Zr(IV) y Th(IV), por precipitación como ferrocianuros insolubles.....	64
II.5.1.- Valoraciones Potenciométricas..	67

II.5.1.1.-Potenciometría a intensidad nula, con un electrodo de referencia y un electrodo indicador.....	69
II.5.1.2.-Potenciometría a intensidad nula, con dos electrodos indicadores de distinta naturaleza.....	74
II.5.1.3.-Potenciometría a intensidad constante, no nula, con un electrodo indicador y otro de referencia....	78
II.5.1.4.-Potenciometría a intensidad constante, no nula, con dos electrodos indicadores.....	83
II.5.2.- Valoraciones Amperométricas....	86
II.5.2.1.-Amperometría a potencial constante.....	89
II.5.2.2.-Amperometría a diferencia de potencial constante.....	93
II.5.3.- Valoraciones a resistencia - constante.....	97
II.6.- Posibilidad de llevar a cabo la determinación de los diversos cationes coulombimétricamente.....	110
II.6.1.- Culombimetría directa (a potencial controlado).....	114
II.6.2.- Culombimetría indirecta(a intensidad impuesta).....	119

II.7.- Posibilidad de aplicar la voltamperometría lineal de redissolución anódica a la determinación de ferrocianuros insolubles.....	124
III.- <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
III.1.- Reactivos y productos empleados.....	138
III.2.- Instrumentación utilizada.....	142
III.3.- Electrodos empleados.....	146
III.4.- Trazado de las curvas intensidad-potencial.....	156
III.5.- Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del ión hexacianoferrato(II).....	160
III.6.- Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del ión hexacianoferrato(III).....	168
III.7.- Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	164
III.7.1.- Discusión de los resultados..	178
III.8.- Estudio electroquímico del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por voltamperometría triangular cíclica.....	182
III.8.1.- Modo operatorio.....	184
III.8.2.- Discusión de los resultados..	185
III.9.- Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia de cationes pesados.....	196

III.9.1.- En presencia de U(VI).....	198
III.9.1.1.- Modo operatorio.....	198
III.9.1.2.- Discusión de los re sultados.....	203
III.9.2.- En presencia de Zr(IV)....	219
III.9.2.1.- Modo operatorio.....	219
III.9.2.2.- Discusión de los re- sultados.....	220
III.9.3.- En presencia de Th(IV)....	232
III.9.3.1.- Modo operatorio.....	232
III.9.3.2.- Discusión de los re- sultados.....	234
III.10.- Estudio experimental del sistema Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ en presencia de ca- tiones pesados, mediante voltampero- metría triangular cíclica.....	252
III.10.1.- Discusión de los resul- tados.....	255
III.11.- Análisis químico de los diferentes precipitados obtenidos.....	266
III.12.- Potenciometría a intensidad nula, con un electrodo de calomelanos y otro de platino pulido.....	284
III.12.1.- Montaje experimental....	286
III.12.2.- Modo operatorio.....	286
III.12.3.- Discusión de los resulta- dos.	
III.13.- Potenciometría a intensidad nula, con dos electrodos indicadores de distin- ta naturaleza.....	287
III.13.1.- Montaje experimental....	300
III.13.2.- Modo operatorio.....	302
III.13.3.- Discusión de los resulta- dos.....	302

III.14.- Potenciometría a intensidad constante, no nula, con un electrodo de calomelanos saturado y un electrodo de platino pulido.....	310
III.14.1.- Montaje experimental.....	310
III.14.2.- Modo operatorio.....	312
III.14.3.- Discusión de los resultados.....	315
III.15.- Potenciometría a intensidad constante, no nula, con dos electrodos indicadores de platino pulido.....	320
III.15.1.- Montaje experimental.....	322
III.15.2.- Modo operatorio.....	322
III.15.3.- Discusión de los resultados.....	326
III.16.- Estudio cuantitativo de la interferencia de otros iones en la valoración de U(VI), Zr(IV) y Th(IV) por precipitación, como ferrocianuros insolubles.....	328
III.16.1.- Interferencias en la determinación del U(VI).....	337
III.16.2.- Interferencias en la determinación del Zr(IV).....	344
III.16.3.- Interferencias en la determinación del Th(IV).....	351
III.17.- Amperometría a potencial constante empleando un electrodo de platino y otro de calomelanos.....	354

	<u>Página</u>
III.17.1.- Montaje experimental.....	357
III.17.2.- Modo operatorio.....	357
III.17.3.- Discusión de los re- sultados.....	358
III.18.- Amperometría a diferencia de poten- cial constante con dos electrodos indicadores de igual naturaleza.....	362
III.18.1.- Montaje experimental.....	364
III.18.2.- Modo operatorio.....	365
III.18.3.- Discusión de los resul- tados.....	368
III.19.- Valoraciones a resistencia constante..	372
III.19.1.- Montaje experimental.....	374
III.19.2.- Modo operatorio.....	374
III.19.3.- Discusión de los resulta- dos.....	377
III.20.- Determinaciones culombimétricas a - potencial controlado.....	382
III.20.1.- Determinación culombimé- trica del ión U(VI).....	384
III.20.1.1.- Montaje experimental.	385
III.20.1.2.- Procedimiento opera- torio y discusión de los resultados....	387
III.20.2.- Determinación culombimé- trica del ión Zr(IV).....	392
III.20.2.1.- Modo operatorio.....	393
III.20.2.2.- Discusión de los re- sultados.....	396

III.20.3.- Determinación coulombi-	
métrica del ión Th(IV)....	397
III.20.3.1.- Modo operatorio.....	398
III.20.3.2.- Discusión de los	
resultados.....	400
III.21.- Valoraciones coulombimétricas a in-	
tensidad impuesta.....	406
III.21.1.- Montaje experimental.....	408
III.21.2.- Valoración coulombimétrica	
del U(VI).....	412
III.21.2.1.- Modo operatorio.....	412
III.21.2.2.- Discusión de los	
resultados.....	415
III.21.3.- Valoración coulombimétrica	
del $Zr(IV)$	424
III.21.3.1.- Modo operatorio.....	424
III.21.3.2.- Discusión de los	
resultados.....	428
III.21.4.- Valoración coulombimétrica	
del Th(IV).....	436
III.21.4.1.- Modo operatorio.....	436
III.21.4.2.- Discusión de los re-	
sultados.....	440
III.22.- Determinación por voltamperometría	
lineal de redisolución anódica de los	
ferrocianuros de U(VI), Zr(IV) y Th(IV) ..	450
III.22.1.- Montaje experimental.....	452
III.22.2.- Determinación de U(VI) por	
voltamperometría lineal de	
redisolución anódica.....	455

	<u>Página</u>
III.22.2.1.- Modo operatorio.....	455
III.22.2.2.- Discusión de los re sultados.....	467
III.22.3.- Determinación de Zr(IV) por voltamperometría li- neal de redisolución anódica.....	471
III.22.3.1.- Modo operatorio.....	471
III.22.3.2.- Discusión de los re sultados.....	477
III.22.4.- Determinación de Th(IV) por voltamperometría li- neal de redisolución anódica.....	483
III.22.4.1.- Modo operatorio.....	483
III.22.-4.2.-Discusión de los re- sultados.....	492

IV.- APLICACION AL ANALISIS DE MUESTRAS REALES

IV.1.- Análisis de muestras de mineral de U- ranio.....	504
IV.1.1.- Determinación de Uranio en una Carnotita (Estados Unidos..	510
IV.1.2.- Determinación de Uranio en una Pechblenda (Australia).....	513
IV.1.3.- Determinación de Uranio en una Torbenita (España.....	517

	<u>Página</u>
IV.2.- Análisis de muestras patrones de <u>Cir</u> conio.....	522
IV.2.1.- Determinación de Circonio en un Zircón micronizado....	523
IV.3.- Análisis de muestras de mineral de Torio.....	528
IV.3.1.- Determinación de Torio en una Monacita.....	530
V.- CONCLUSIONES.....	534
VI.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	548

I.- INTRODUCCION

I.1. Antecedentes Bibliográficos.-

El sistema ~~Hex~~ hexacianoferrato (III)/hexacianoferrato (II) ha sido objeto de un gran número de trabajos de investigación, a consecuencia de las excelentes cualidades analíticas de sus componentes. En efecto, el ser un sistema reversible en determinadas condiciones y formas sales insolubles el hexacianoferrato (II) con gran número de iones metálicos (1) (2), ha motivado su aplicación a la resolución de numerosos problemas.

Ya en 1927 CONE y CADY (3) emplean este sistema en las determinaciones volumétricas, utilizando difenilamina como indicador redox.

KOLTHOFF y colaboradores (4) se interesan posteriormente por el método, estudiando todos sus parámetros estadísticos y proponiendo que este tipo de valoración se lleve a cabo por retroceso, dado que la valoración directa era demasiado lenta.

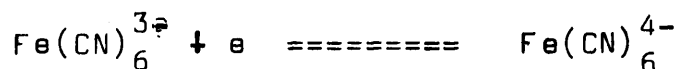
RICHARDSON (5) es el primero en hacer un estudio sistemático con métodos potenciométricos y con indicadores redox, encontrando ligeras discrepancias en los resultados obtenidos.

En nuestro país, ha sido la Escuela Analítica del Profesor SIERRA JIMENEZ, la que asiduamente ha utilizado el sistema hexacianoferrato (III)/hexacianoferrato (II), con fines analíticos, empleando indistintamente indicadores redox, de adsorción y métodos instrumentales (6) (7) (8).

Dentro del campo electroanalítico numerosos autores han utilizado este sistema en el estudio y calibrado de nuevos electrodos, así de grafito y polietile-

no (9), de platino con porcentajes diversos de rodio (10), de B_4C (11), de grafito vitrificado (12) y electrodos de la misma naturaleza con diferentes tratamientos (13), basándose en la cinética de las reacciones que se producen sobre los electrodos.

El electrodo más empleado en el estudio de este sistema ha sido el de platino, ya que sobre él, la reacción:



puede efectuarse cuantitativamente en ambos sentidos (14), de aquí que algunos autores se hayan valido de dicho sistema como patrón para comprobar la eficiencia, en las valoraciones coulombimétricas de diversos cationes como $Cu(II)$ (15), $Hg(II)$ (16) y en el estudio de la distribución de la corriente sobre la superficie de los electrodos en régimen hidrodinámico turbulento (17).

Las variaciones en el comportamiento del sistema hexacianoferrato (III)/hexacianoferrato (II), motivadas por la presencia de iones que formen compuestos pocos solubles con alguno de sus componentes, ha sido recogida por diversos autores, así con Th (18), Co (19), U (20), Ag (21), que ponen a punto diversos métodos para su determinación, que completan los ya existentes. Actualmente se emplea la precipitación inducida que sobre algunos ferrocianuros, originan microcantidades de otros cationes. Por ejemplo, la precipitación del ferrocianuro de cobre está inducida por la presencia de Cd (22).

El uranio, es uno de los elementos más estudiado por los diversos métodos electroanalíticos, ya que

las condiciones de trabajo, por la seguridad de los operarios frente a las radiaciones, y otras circunstancias aconsejan la aplicación de los mismos. Las potenciometrías han sido profusamente utilizadas, basándose todas ellas en la reducción de U(VI) a U(IV) y posteriormente valoración de la forma reducida.

La oxidación de U(IV) se ha llevado a cabo, con vanadato amónico (23) (24), Ce(IV) (25), permanganato - potásico (26), Fe(III) (27) ó con dicromato potásico (28).

Los agentes reductores son también numerosos, por ejemplo, Cr(II) (29), Fe(II) (30) (31), Ti(III) (32). La forma más general es la reducción a través de los metales, así Ag (33), limitada por la necesidad de elevadas temperaturas de trabajo 60-90°C y una acidez controlada con HCl 4M; de Pb que exige una atmósfera inerte de CO₂, y no puede realizarse en medio SO₄H₂ ya que la formación de una película adherente de SO₄Pb hace disminuir gradualmente el rendimiento del reductor (34). De Hg líquido (35), con el que la reducción no es cuantitativa, por lo que los autores recomiendan aplicar un factor de corrección positivo del 0,50%. De Al en presencia de iones cadmio (36). Si bien el más universalmente empleado es el Zn en forma de amalgama sólida (reductor de Jones).

El U(VI) se ha determinado también por coulombimetría a intensidad impuesta (37) (38) (39) (40). SKIYARENKO (41) hace una revisión de 102 referencias sobre la determinación coulombimétrica de U(VI) a potencial controlado.

La coulombimetría directa, suele realizarse em-

pleando ácido sulfúrico como electrolito fondo. La determinación de uranio en materiales nucleares, suele estar sujeta a pocas interferencias, por lo que la precisión obtenida solo está limitada por la corriente residual y a las dificultades inherentes de la precisa integración de la corriente (42). Esta precisión puede mejorarse mediante la valoración con Ti(III) electrogenerado, con la que puede conseguirse una precisión del 0,01%, si bien este método no es aplicable en medio nítrico (43).

Las interferencias han podido ser evitadas con el empleo de resinas cambiadoras de iones así el complejo que forma el uranio con el ácido aminoacético es fácilmente retenido por una anionita fuertemente alcalina (44) lo que permite su perfecta separación.

Por coulombimetría a potencial controlado se ha calculado la relación O/U en los óxidos de uranio puros. Después de calcular el U(VI) presente en la muestra, la estequiometría del óxido puede calcularse por $O/U = 2,00 + U(VI) / U \text{ total}$ (45).

La polarografía, se ha aplicado también para su determinación, a título de ejemplo citaremos, los trabajos de ALONSO LOPEZ (46), MILNER (47) para determinar el contenido en uranio del agua del mar, y KUSKICSCH(48) que lo determina en orina.

Se ha determinado también cronoamperométricamente (49).

La determinación de circonio por precipitación con reactivos orgánicos (50) y hexacianoferrato (II) (51) se ha seguido mediante amperometría a diferencia de potencial constante. El hexacianoferrato (II) de circonio

obtenido ha sido estudiado con gran interés, ya que se ha demostrado que adsorbe específicamente algunos radionucleidos. Se ha empleado en la adsorción selectiva del Cs^{137} de una mezcla de radionucleidos (52).

La estequiometría $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Zr}^{4+}$ del ferrocianuro empleado se determinó también por métodos radioquímicos, marcando el oxiclórico de circonio utilizado en la precipitación con ^{95}Zr y como ^{59}Fe al correspondiente hexacianoferrato (II), midiéndose la actividad específica de cada uno después de la precipitación (53).

La química analítica del circonio ha sido recogida por BROOKES (54) (55), siendo determinado habitualmente por espectrofotometría (56) con más de treinta reactivos específicos diferentes.

Polarográficamente también ha sido determinado (57), conjuntamente con hafnio (58), en presencia de otras impurezas (59) y en muestras de refractarios (60).

La tendencia de circonio a formar iones polimeros, es la mayor dificultad que para su determinación amperométrica se ha encontrado (61) (62) (63), ya que se da un equilibrio entre la estructura de cadena y anillo en sus formas iónicas (64), que originan relaciones estequiométricas muy diversas en los productos obtenidos (65).

La determinación de circonio mediante valoración coulombimétrica es sin duda la que obtiene resultados más exactos y precisos, sin necesidad de emplear integradores de corriente electrónicos (66) (67), recurriendo a sencillos cálculos gráficos (68) y planimétricos (69), lo cual no implica que no se haya determi-

nado también con el auxilio de equipos electrónicos modulares (70) que simplifican en gran medida la adquisición de los resultados.

No se ha comercializado ningún electrodo selectivo del catión Zr(IV) , sin embargo puede determinarse indirectamente a través de un electrodo selectivo de iones fluoruro (71), en presencia de U(VI) y Th(IV) , empleando enmascarantes adecuados.

A pesar de la pequeña proporción relativa en la que el torio se encuentra en la corteza continental, $9 \times 10^{-4}\%$ (72), son numerosos los métodos puestos a punto para su determinación cuantitativa, debido a sus importantes aplicaciones metalúrgicas y técnicas.

Refiriéndonos a los métodos electroanalíticos, el torio ha sido determinado amperométricamente por formación de complejos con AEDT (73) (74) (75), ó por precipitación, bien con reactivos orgánicos (76) (77), con ácido oxálico (78) ó hexacianoferrato (II) (18), interfiriendo en este caso la presencia de otros cationes.

El método de detección habitualmente utilizado es la amperometría a diferencia de potencial constante, estudiándose por los autores la influencia de dicha diferencia de potencial sobre la exactitud del punto de equivalencia.

Los métodos potenciométricos han sido igualmente utilizados, empleando diversos reactivos complejantes AEDT, DCTA (79) (80), en presencia de otros cationes (81) ó con reactivos precipitantes (82) (83) (84). Todos los autores hacen mención especial al tratamiento previo que debe sufrir el electrodo de trabajo empleado,

con objeto de conseguir una buena reproducibilidad de los resultados (85) (86). Especial interés presenta el trabajo de BISHOP (87) que recoge métodos de pretratamiento de electrodos de platino, de tipo químico, físico, electroquímico y combinaciones de estos.

Con el objeto de disminuir el límite de detección del torio, éste ha sido especialmente determinado por polarografía. TURNHAM (88), hace una revisión de los trabajos realizados anteriormente en las diversas modalidades polarográficas. Mediante ésta técnica, pueden detectarse ug de torio aún en presencia de grandes cantidades de otros metales (89) (90).

El torio también ha sido determinado por coulombimetría (91) (92) (93). COOPER (94) ha demostrado las ventajas de este método para la determinación absoluta del Th(IV), ya que la exactitud y precisión obtenidas, exceden en muchos casos a los métodos clásicos. Por ésta técnica MOWK (95), determina Th(IV) en el orden de ug con AEDT electrogenerado a partir de su quelato con Hg(II). Asimismo diversos autores estudian la influencia de la densidad de corriente aplicada al electrodo, sobre el rendimiento de la misma. LINGANE ha profundizado en éste tema (96), diferenciando entre el rendimiento de la corriente empleada en la formación del reactivo valorante y el rendimiento de la reacción de valoración total, que sufren las especies reaccionantes. Así el hexacianoferrato (II) que puede generarse por reducción del hexacianoferrato (III) (97), presenta la desventaja de que el reactivo generante debe encontrarse en la solución, en una concentración mucho mayor que la del reactivo generado, por lo que es posible que existan interferencias

entre el electrolito generante y los compuestos a determinar. MAGNO (21) obtiene $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a partir de un electrodo plateado de platino recubierto de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_4$, basándose en la capacidad adherente de dicha sal sobre el electrodo. El mismo fundamento tiene la generación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a partir de la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre un electrodo de mercurio (98). BRAININA en una obra monográfica (99), estudia los mecanismos de redisolución superficial de metales depositados sobre electrodos inertes, en forma de sales poco solubles, y como en determinadas condiciones dicha redisolución, puede emplearse en la determinación cuantitativa del catión que origina la sal insoluble.

I.2.- Objeto del presente trabajo.

No suele ser procedente programar unos objetivos muy concretos para una labor de investigación, necesariamente de larga duración.

La meta global propuesta al comienzo de la experimentación, que constituyendo Tesis Doctoral se recoge en la presente Memoria, está indicado ya en su título. Se intentaba estudiar electroanalíticamente el sistema

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, en un intento de aplicarlo a la determinación cuantitativa de diversos cationes pesados, esclareciendo en la mayor medida posible el proceso reactivo y las circunstancias electroquímicas del mismo.

La elección de dicho sistema redox no fué por azar, sino que seguía una línea de trabajo iniciada en 1973, en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid, con la valoración precipitométrica del $\text{Zn}(\text{II})$ como ferrocianuro, empleando el ión ferricianuro como indicador electroquímico (100) (101).

Una vez comprobado que los resultados eran coherentes y muy satisfactorios, se intentó la aplicación a otros iones metálicos de elevado interés tecnológico e industrial como el $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ y $\text{Th}(\text{IV})$. El escoger dichos cationes tenía además una motivación estrictamente química, ya que las estequiometrías de sus correspondiente ferrocianuros no guardan ninguna relación entre sí, por lo que su estudio parece atractivo.

Como para toda reacción de valoración, la detección del punto de equivalencia de la que se propone, se ha llevado la mayor parte de los esfuerzos. Para ello se

han empleado los diversos métodos potenciométricos y amperométricos en sus diversas modalidades, así como valoraciones a resistencia constante.

Para soslayar, por otra parte, la necesidad de valoración del reactivo precipitante, se ha procedido a la electrogeneración "in situ" del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, mediante la reducción controlada de su par oxidante. De esta forma, es posible la determinación coulombimétrica (directa e indirecta) de los citados cationes, beneficiándonos de la elevada precisión que caracteriza a esta técnica.

A lo largo de todas las técnicas anteriores, se comprobó la tendencia de los distintos ferrocianuros obtenidos, a adherirse al electrodo indicador, de ahí que se concibiera la idea de utilizar dichos depósitos en la determinación por redisolución anódica de los cationes citados. Este método ha sido igualmente puesto a punto, constituyendo a nuestro juicio la más original aportación al Electroanálisis de la presente Memoria.

La base racional de todos los métodos y variantes expuestos, lo ha constituido el estudio sistemático, exhaustivo e intensivo de las curvas intensidad-potencial de cada uno de los sistemas empleados, ya que sólo a partir de estas curvas pueden entenderse y justificarse cada uno de los fenómenos encontrados. Como técnica complementaria se ha utilizado la voltamperometría triangular cíclica, que completa el estudio físico-químico de los ya mencionados sistemas.

Si la aplicación de los métodos puestos a punto a problemas analíticos reales, como pueden ser menas naturales de los diversos metales o productos de aplicación industrial, conducen a resultados concordantes y asimila-

bles con los obtenidos mediante otras técnicas muy contras-
tadas, quedará justificada la realización de este Tesis -
Doctoral.

II. P A R T E T E O R I C A

II.1.- ELECTROQUIMICA DE LAS DISOLUCIONES EMPLEADAS

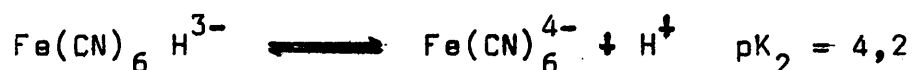
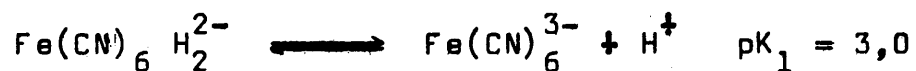
II.1.- Electroquímica de las disoluciones empleadas.

Se trata en este apartado, de estudiar teóricamente el estado redox de cada una de las especies empleadas en disolución, en aquellas condiciones que más se aproximen a las que podrán darse experimentalmente en el Laboratorio.

En esencia, estas especies pueden concretarse al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, utilizando en su doble vertiente de indicador electroquímico y reactivo precipitante, y a cada uno de los iones metálicos cuya determinación se intenta, como son U(VI), Zr(IV) y Th(IV), como previsión de posibles alteraciones en su grado de oxidación a lo largo de la valoración que se propone.

El sistema hexacianoferrato (III)/ hexacianoferrato(II), es un claro ejemplo de dependencia del potencial normal de un sistema, con el pH.

En efecto, se conocen las siguientes reacciones ácidas características:



que cuando son consideradas como reacciones secundarias, habrá que incluirlas en el cálculo del potencial del sistema:



$$E = E_o^{\circ'} + 0,058 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_t}$$

donde la concentración de ferrocianuro primada, incluye todas las formas aniónicas de este ión.

Si no se tuvieran en cuenta la influencia de los protones tendríamos:



con un potencial de equilibrio

$$E = 0,36 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}$$

La concentración total del ferrocianuro, está ligada al coeficiente de Schwarzenbach según la expresión:

$$[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_t = \alpha_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}(\text{H}^+)} [\text{Fe(CN)}_6^{4-}]$$

El potencial normal condicional $E_o^{\circ'}$ puede deducirse a partir de la expresión del potencial normal o del simple. De esta forma:

$$E = 0,36 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_t} \propto [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{H}^+)] =$$

$$= 0,36 + 0,058 \log \propto [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{H}^+)] +$$

$$+ 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_t}$$

que comparada con el potencial de equilibrio aplicado a la reacción total conduce a:

$$\begin{aligned} E_o' &= 0,36 + 0,058 \log \propto [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{H}^+)] = \\ &= 0,36 + 0,058 \log \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-4,2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-4,2} 10^{-3}} \right] \end{aligned}$$

cuyo estudio vamos a realizar, particularizando los valores de H^+ .

- Cuando $\text{pH} > 4,2$ ($\text{H}^+ < 10^{-4,2}$)

$E_o' = 0,36 \text{ V}$, puesto que el término entre corchetes se anula.

- Cuando $3,0 < \text{pH} < 4,2$ ($10^{-3} > [\text{H}^+] > 10^{-4,2}$)

$$E_o^{\circ'} = 0,36 + 0,58 \log \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-4,2}} \right] =$$

$$= 0,36 + 0,058 \log \frac{[\text{H}^+]}{10^{-4,2}}$$

La representación de $E_o^{\circ'}$ en función del pH, es una recta de pendiente $-0,058$ y de termino independiente $0,604$ V, esto es

$$E_o^{\circ'} = 0,604 - 0,058 \text{ pH}$$

- Si finalmente, $\text{pH} < 3,0$ es decir $[\text{H}^+] > 10^{-3}$.

$$E_o^{\circ'} = 0,36 + 0,058 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-4,2} \cdot 10^{-3}} = 0,777 - 0,116 \text{ pH}$$

En la Fig. 1 hemos representado esta variación del potencial normal condicional con el pH, observándose cómo el sistema se hace más oxidante a medida que la acidez del medio aumenta, lo cual habrá de tenerse en cuenta para su posible utilización.

En la Fig. 2 se recoge también la variación de las distintas especies ácidas del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, en función del pH. Puede observarse cómo a partir de $\text{pH} > 4,2$, la especie dominante es el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, mientras que a pH más ácidos es prácticamente inexistente. Las demás especies tienen también zonas de existencias características, hasta llegar al $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}_3^-$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}_4$ que son ácidos fuertes, por lo

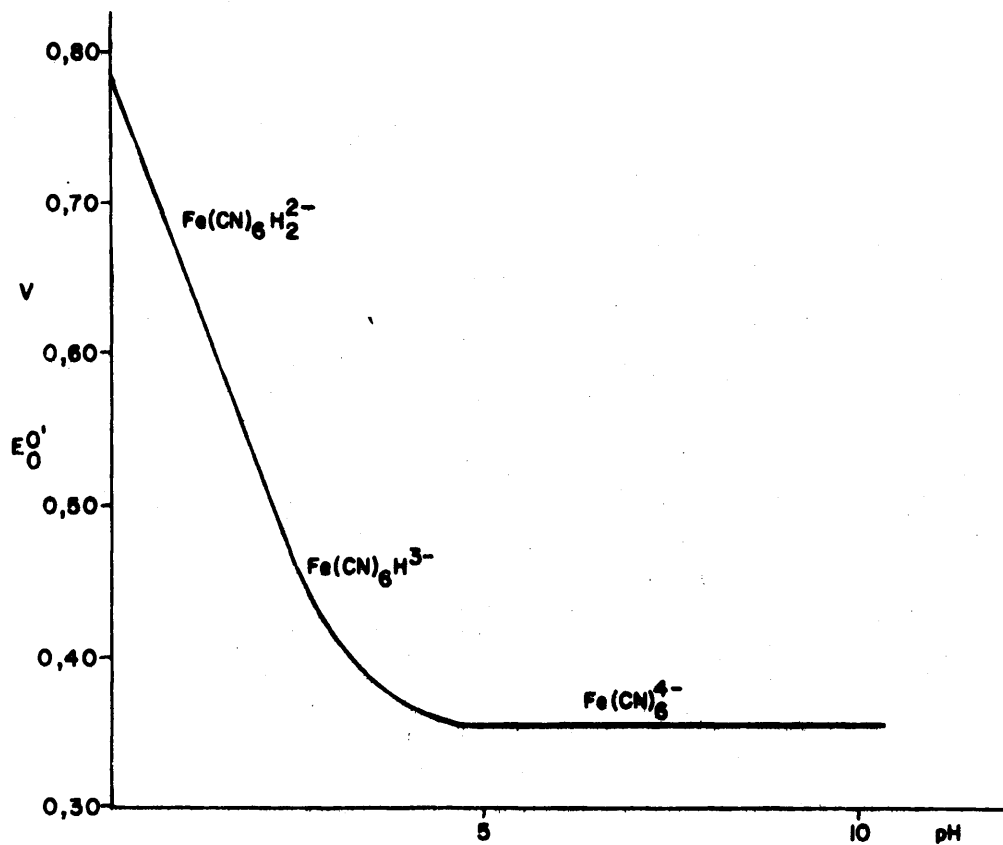


FIG. 1-VARIACION DEL POTENCIAL NORMAL CONDICIONAL CON EL pH DEL SISTEMA $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$

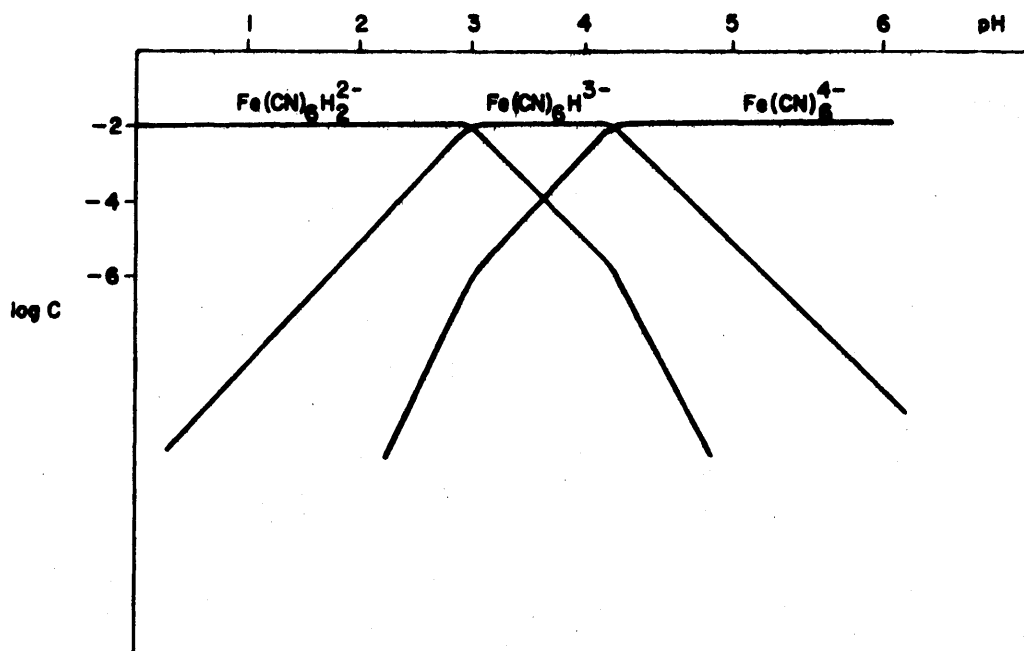


FIG. 2-DIAGRAMA DE LAS DISTINTAS ESPECIES DEL ION Fe(CN)_6^{4-}

que no son tenidos en cuenta. Lo mismo sucede con el sistema ácido del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, que se encuentra siempre totalmente disociado.

El sistema redox del uranio es muy complejo, ya que puede presentarse en estado de oxidación (+3), (+4) (+5) y (+6). Con número de oxidación (+3), forma el catión U^{3+} , de color rosa o púrpura, muy reductor, inestable al aire y con relativo interés analítico. El catión uranoso U^{4+} , es sin embargo estable al aire, dando a sus disoluciones un color verde característico. Este catión tiene cierta analogía analítica con el Ce^{4+} y el Th^{4+} (102).

Con número de oxidación 5, forma compuestos - inestables que dismutan fácilmente en compuestos de uranio tetra y hexavalentes. Finalmente con estado de oxidación (+6), origina los compuestos e iones más importantes. Su carácter ácido es elevado, por lo que en solución acuosa se encuentra en forma UO_2^{2+} , amarillo con fluorescencia verde.

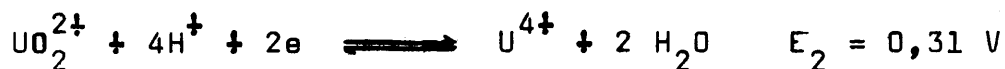
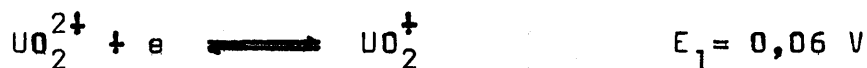
El catión uranilo es considerado habitualmente como un claro modelo de ácido "duro" (103).

En sus caracteres analíticos, es análogo al anión dicromato, ya que es capaz de formar uranatos de fórmula general $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$.

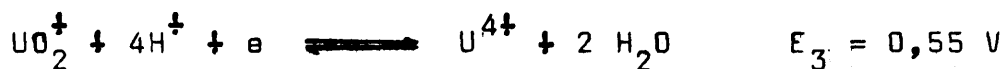
La gran acidez del U^{6+} , hace que tenga lugar la aparición de diversos fenómenos de polimerización, que conlleva la aparición de policationes, así como el llamado "envejecimiento hidrolítico" de sus disoluciones (104), consistente en la verificación de diversas reacciones de condensación del ión uranilo, en sus disoluciones exentas de acidez libre, que se traduce en un considerable descenso del pH de las mismas en función del tiempo.

En la Fig. 3, hemos construido un diagrama potencial-pH para el sistema del uranio-agua, en el que se incluyen el UO_3 anhidro y el U_3O_8 "óxido verde" principal constituyente de la pechblenda.

A la vista de dicho diagrama, y de los valores de los potenciales normales de reducción del ión UO_2^{2+} :



y del U (V):



Cabe pensar en la posibilidad de reducción del U(VI) a lo largo de la valoración precipitométrica que se pretende, con formación de U^{4+} que alteraría toda la base establecida.

Como $E_3 > E_1 > E_2$, el U (V) es inestable en solución acuosa. Se dismutaría según:

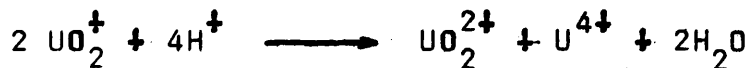


siendo la velocidad de esta reacción pequeña, si bien crece con la acidez del medio.

En estas condiciones, la reducción del UO_2^{2+} se efectúa así:



seguida de:



siendo el UO_2^{2+} parcialmente regenerado por dismutación,

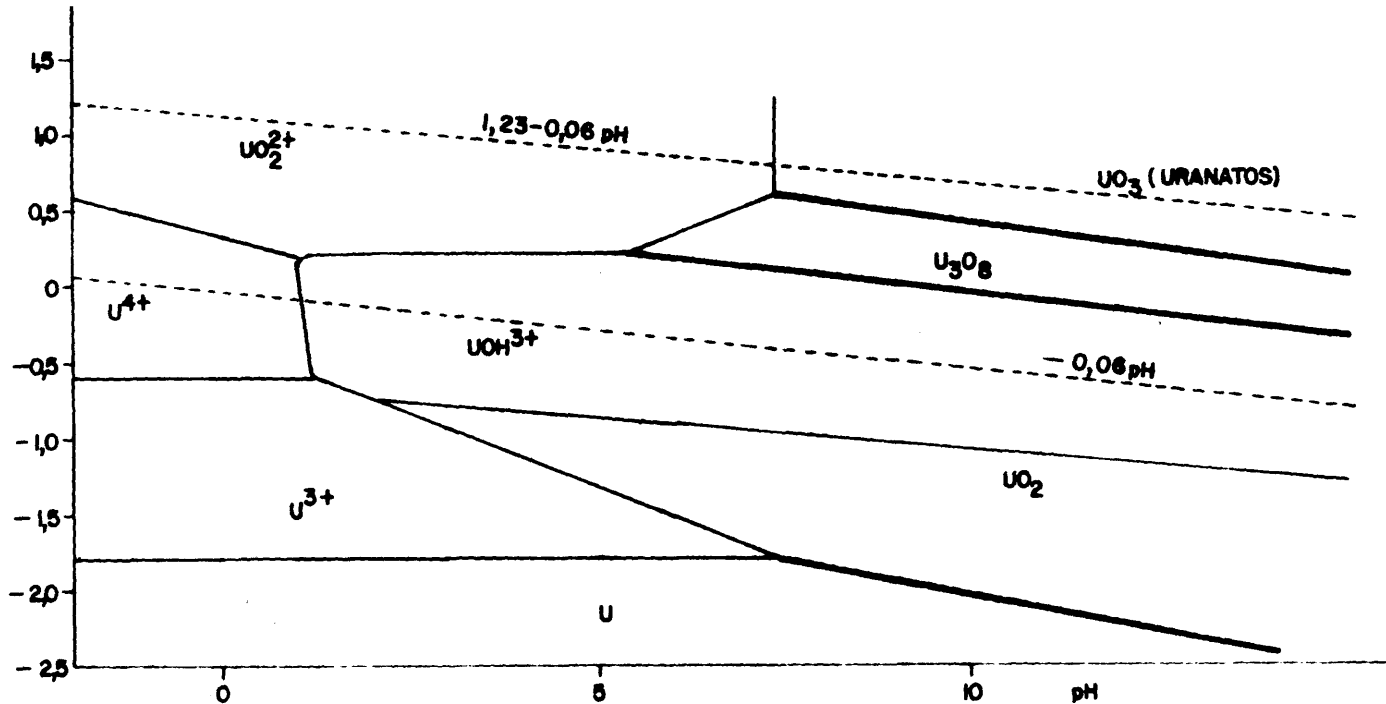


FIGURA 3

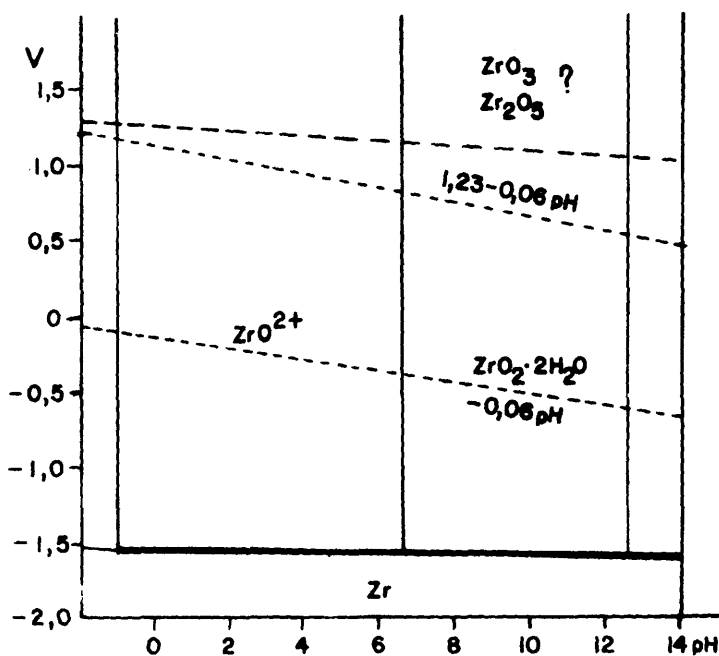


FIGURA 4

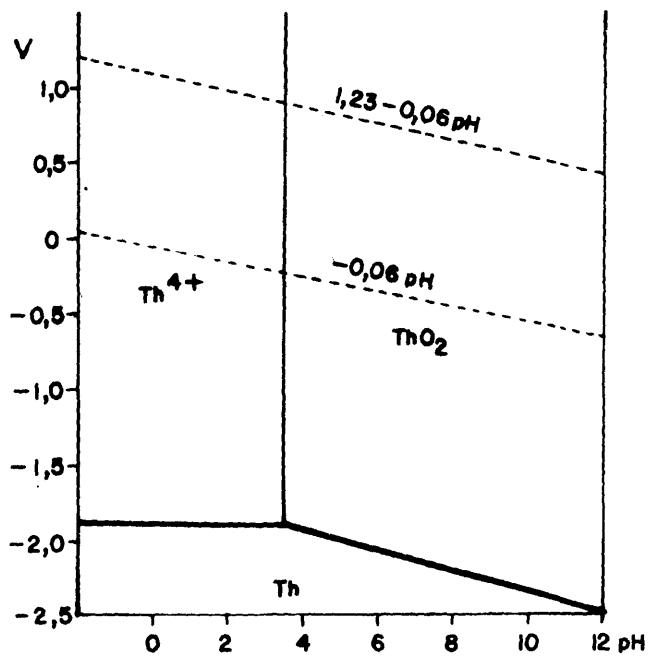


FIGURA 5

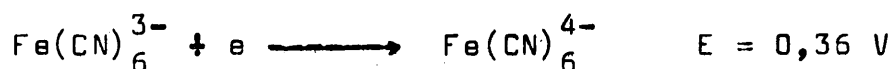
DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO POTENCIAL-pH

SISTEMA $\text{M}^{n+} - \text{H}_2\text{O}$ (a 25°C) DE CADA UNO DE LOS CATIONES DETERMINADOS

con lo que la reacción global es:



Es decir, el U(VI) es reducido a U(IV) en el mismo potencial al que tiene lugar la reacción rápida $\text{U(VI)} \longrightarrow \text{U(V)}$ esto es, el sistema lento $\text{U(VI)} \longrightarrow \text{U(IV)}$ es catalizada por el sistema rápido de $\text{U(VI)} \longrightarrow \text{U(V)}$ - (105), y este potencial no podrá alcanzarse en nuestras condiciones de trabajo ya que la barrera de reducción - del Fe(CN)_6^{3-} según:

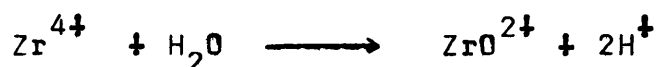


marca el límite de electroactividad del sistema, impidiendo que se alcancen potenciales más reductores. Este argumento se ve reforzado por el hecho de que la reducción del hexacianoferrato (III) está favorecida por la presencia del U(VI), y se produce a potenciales muy positivos, según una reacción del tipo:



que está limitada por la concentración del U(VI), por lo que en ningún caso podrá lograrse su reducción directa, en nuestras condiciones de trabajo.

El ión circonio se encontrará habitualmente como ión circonio, ZrO^{2+} , merced al carácter ácido del Zr^{4+} con el que se relaciona según



estando el límite de dominio de existencia de predominan-

cia relativa a $\text{pH} = -1,03$ (106), por lo que en ningún caso será posible reducirlo directamente.

La existencia de diversas especies hidroxiladas, $\text{ZrO}(\text{OH})^{\frac{1}{2}}$, $\text{Zr}(\text{OH})^{3\frac{1}{2}}$ está asimismo comprobada (107), por lo que habrán de tenerse en cuenta. En la Fig. 4, hemos construido un diagrama con los diversos grados de oxidación de este metal.

El otro elemento cuya determinación precipitométrica se intenta es el torio. Se encuentra exclusivamente con estado de oxidación 4. Cation incoloro, ácido, cuyo hidróxido empieza a precipitar a $\text{pH} = 3$, por lo que es posible la existencia de diversas formas hidroxiladas.

Se ha buscado la presencia de otras especies catiónicas, para completar el diagrama correspondiente, si bien no se encuentran tabuladas las constantes termodinámicas de dichas especies, aunque Porbaix habla de un posible catión torilo $\text{ThO}^{2\frac{1}{2}}$. En la Fig. 5 se recoge el diagrama ya mencionado, en el que puede observarse como por debajo de $\text{pH} = 2$ y en el intervalo de potenciales de -2 , a $+1,2$ V, la especie predominante es $\text{Th}^{4\frac{1}{2}}$, siendo ThO_2 la especie presente a partir de este pH.

II.2.- ESTUDIO TEORICO DE LAS CURVAS INTENSIDAD-
POTENCIAL DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

II.2.- Estudio teórico de las curvas intensidad - potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

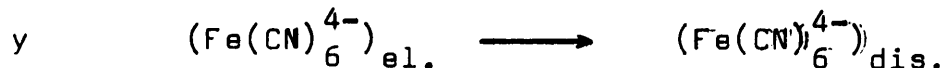
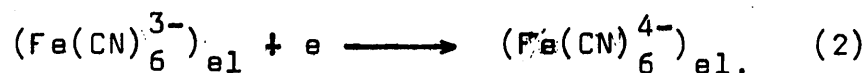
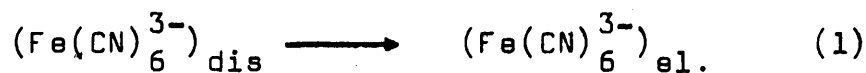
El estudio previo de las curvas intensidad-potencial de un sistema electroquímico, constituye una garantía para su perfecta comprensión, ya que según se recoge en la bibliografía (108) (109) son el "auténtico espectro electroquímico" de dichos sistemas.

No se hará aquí una exposición completa de la teoría en que se basan dichas curvas voltamperométricas, sino más bien recordar algunos conceptos utilizados a lo largo de esta Memoria.

La reacción general en la que se basa el estudio del sistema electroquímico elegido, es de la forma:



que puede descomponerse en otros procesos individuales:



Examinando en principio las dos primeras ecuaciones, son procesos con una velocidad finita y en un sentido puramente eléctrico son reacciones en serie. Todo este flujo de electrones, que constituye la corriente voltamperométrica, puede estar limitado por cualquiera de estas dos reacciones en serie.

La velocidad de transferencia electrónica de la (2), es una función exponencial del potencial aplicado, esto es, la velocidad se incrementará al hacerlo los potenciales negativos de trabajo. De manera que al aplicar potenciales lo suficientemente alejados del potencial de equilibrio que da el sistema, E_0^0 , la velocidad de transferencia electrónica es máxima. En el caso más usual esta velocidad es más rápida que la del proceso (1), por lo que es la transferencia de materia del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de la disolución al electrodo, la que limitará la intensidad de la corriente. Estos procesos controlados por la transferencia de masas suelen ser llamados procesos reversibles. En otros casos la transferencia electrónica es lenta, siendo llamadas estas reacciones irreversibles o controladas por la transferencia de carga.

Estos términos, reversibles e irreversible, son siempre relativos y pueden ser alterados con facilidad; así, un parámetro experimental de tan fácil regulación como la velocidad de agitación, puede hacer variar este concepto.

Habitualmente solo se estudian las reacciones limitadas por transferencia de masa, que puede darse en tres formas: migración, convección y difusión.

El transporte por migración tiene lugar como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico sobre partículas cargadas. Los iones están en movimiento en la disolución; los aniones (cargados negativamente) se desplazan en el mismo sentido que los electrones fuera de la disolución; y los cationes (cargados positivamente) en sentido contrario. El conjunto de este movimiento de cargas, denominado migración, corresponde al

paso de la corriente en la disolución.

Las sustancias pueden desplazarse también a través de la disolución bajo la influencia de estos factores: diferencias de densidad, de temperaturas y por vibraciones o choques. Puede incluso provocarse una agitación de la disolución. Todos estos fenómenos se incluyen bajo el nombre de convección, del que la agitación mecánica es su más importante representante.

Al producirse la electrolisis, se produce una variación de la concentración de las especies electroliadas en las proximidades del electrodo. Este gradiente de concentración entre la superficie del electrodo, y el seno de la disolución, provoca un movimiento de estas especies desde los medios más concentrados hasta los menos concentrados. Este fenómeno suele denominarse difusión, que afecta solamente a una parte de la disolución (proximidades del electrodo), en contraposición a la migración.

A la vista de estas definiciones puede entenderse que la electromigración cooperará a la realización de la electrolisis si actúa en sentido de oxidación de aniones y reducción de cationes. En cambio si se trata, como en este caso, de la reducción de un anión como el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ la electromigración actúa contra la electrolisis opinándose a ella, lo cual habrá de ser tenido en cuenta a la hora de interpretar las curvas obtenidas.

De una manera general, el transporte de materia tiene lugar para restablecer las condiciones primitivas de concentración en las proximidades del electrodo, alterados por la electrolisis. Si la reacción electroquímica es instantánea, la velocidad de los fenómenos de electrolisis está limitada por la velocidad de transpor-

te de materia hacia el electrodo, esto es, compensando - exactamente la desaparición o aparición de materia por la electrolisis. Puesto que este transporte se hace con velocidad finita, también se establece una corriente finita.

Si el transporte de las sustancias transcurre con una velocidad constante en el tiempo, se establece - entonces una corriente limitada únicamente por esta velocidad, que alcanza un valor constante. Se dice que la electrolisis está en estado estacionario.

En un régimen estacionario, puede hacerse la hipótesis de que existe una capa de difusión en la superficie del electrodo. Las especies son llevadas a esta capa por convección (agitación mecánica de la disolución) y el transporte a través de ella se produce bajo la influencia de la difusión; de ahí su nombre de capa de difusión, cuyo espesor permanece constante.

En estas condiciones, la velocidad total de la electrolisis es igual a la velocidad de transporte de las sustancias electrolizadas. Por consiguiente, la corriente total de electrolisis es la suma de las dos fracciones: una debida a la electrolisis de iones transportados por migración, i_M , y otra la debida a la electrolisis de las sustancias por difusión, i_D , así:

$$i = i_D + i_M$$

En presencia de un exceso de electrolito indiferente, sus iones formarán parte de la corriente por migración, pero no en la electrolisis. La contribución de los iones electrolizables a este modo de corriente es - prácticamente nula, por lo que casi la totalidad de co-

corriente de electrolisis medida corresponderá a la oxidación o reducción de los iones transportados por difusión.

La corriente de difusión, viene definida por la ley de Fick, que se apoya en la hipótesis de Nernst, según la cual la difusión está limitada por una capa de espesor δ , constante alrededor del electrodo. Fick considera que la velocidad de transporte por difusión de las sustancias electrolizadas, a través de dicha capa, es proporcional al gradiente lineal de concentración. Si denominamos por C_s la concentración en el seno de la disolución y C_{el} la existente en la superficie del electrodo, la corriente de difusión es proporcional a la diferencia $C_s - C_{el}$, según:

$$i_D = K_D (C_s - C_{el})$$

en presencia de un electrolito inerte, $i_D = i$, por lo que dicha expresión suele resumirse como:

$$i = \pm n d (C_s - C_{el})$$

que en el caso que nos ocupa:

$$\begin{aligned} i &= d_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} \left[\frac{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}{s} - \frac{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}{el} \right] = \\ &= d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} \left[\frac{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}{s} - \frac{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}{el} \right] \end{aligned}$$

Puede observarse que la corriente de electrolisis, tiende a un valor límite cuando C_{el} se anula por lo que la expresión anterior se transforma en:

$$i_{\text{limite}} = \pm d C_s$$

denominándose a ésta como corriente límite de difusión.

La expresión de la constante de proporcionalidad, d , viene dada por la expresión:

$$d = \frac{nFSDo}{\delta}$$

siendo n = número de electrones que intervienen; F el número de Faraday; S la superficie del electrodo y D_o la constante de difusión de la sustancia considerada.

Hasta ahora nos hemos referido a una difusión lineal. En el caso particular que nos ocupa, un electrodo en forma de alambre extendiéndose verticalmente en la solución produce aproximadamente una difusión cilíndrica, por lo que podría pensarse que no se cumple la premisa fundamental anteriormente establecida. Adams(110) establece la ecuación para la corriente en un electrodo cilíndrico, según:

$$i = nFSDo C_s \left[-\frac{1}{r} \left(-\frac{1}{172} \frac{1}{L^{1/2}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \left(-\frac{L}{\pi} \right)^{1/2} + \frac{1}{8} L \right) \right] \quad (3)$$

donde $L = \frac{D_o t}{r^2}$, si es r el radio del cilindro.

La ecuación anterior no es tan complicada como parece a primera vista, ya que si L es pequeña, todos, a excepción del primer término del corchete, pueden ser despreciados, por lo que se llegan a resultados muy semejantes a los de la ecuación de difusión lineal. Otros autores (111) empleando electrodos de platino de 0,4 mm de diámetro y 5,5 mm de longitud concluyen que para periodos cortos de electrolisis, los resultados experimentales, concuerdan con los de la ecuación (3) empleando solo su primer término, esto es, aproximadamente difusión lineal,

obteniéndose excelentes resultados para iones H^+ , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ e I^- .

Si consideramos el sistema $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, el valor del potencial de equilibrio que registraría un electrodo indicador, vendría dado por la expresión:

$$E_{eq} = E_o^0 + 0,058 \log \frac{a_{Fe(CN)_6^{3-}}}{a_{Fe(CN)_6^{4-}}} \quad el$$

que equivaldría en nuestro caso, Fig. 6 a 0,36 V.

En este caso las actividades del $Fe(CN)_6^{3-}$ y del $Fe(CN)_6^{4-}$ representan las de sus iones en las proximidades del electrodo, siendo éstas, iguales a las que existen en el seno de la disolución, puesto que la reacción química global es nula. Si confundimos actividades, a , y concentraciones, $[]$, la expresión anterior queda de la forma más usual:

$$E_{eq} = E_o^0 + 0,058 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad el \quad (4)$$

Cuando el potencial aplicado es distinto que el de equilibrio, se produce el paso de corriente, obteniéndose ondas de altura proporcional a las concentraciones de las especies electroactivas de disolución, que - según ya vimos, establecía la ley de Fick.

A efectos de claridad expositiva, vamos a estudiar cada uno de los componentes por separado, para, después, ver ambos en conjunto.

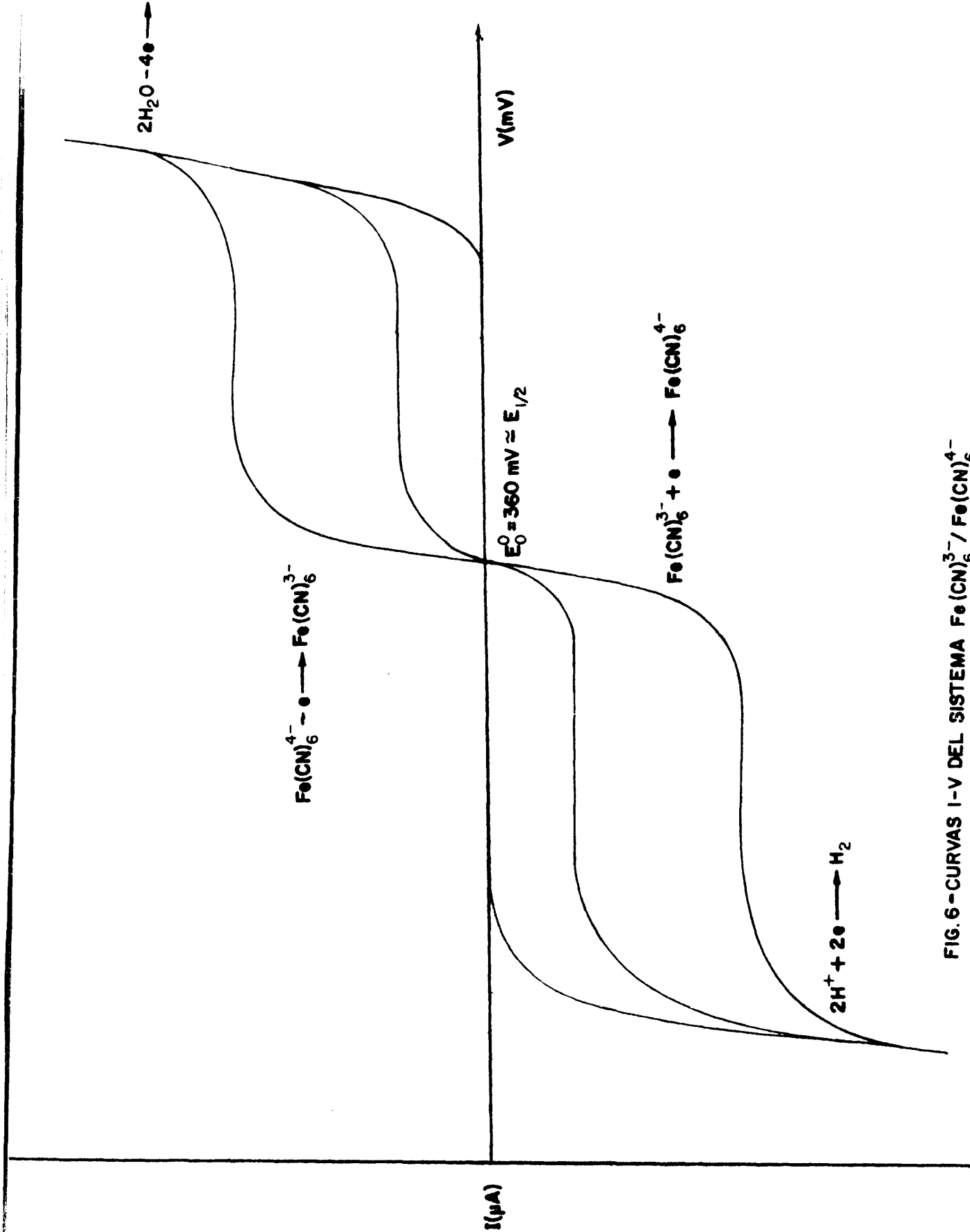


FIG. 6 - CURVAS I-V DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Así para una reacción de oxidación como:



se obtendría según ya hemos expuesto, que:

$$i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} K_4 \left[\text{Fe(CN)}_6^{4-} \right]_s$$

Como se ha de cumplir también que:

$$\left[\text{Fe(CN)}_6^{4-} \right]_{el} = \left[\text{Fe(CN)}_6^{4-} \right]_s - \frac{1}{d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}$$

podemos concluir que:

$$\left[\text{Fe(CN)}_6^{4-} \right]_{el} = \frac{i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} - i}{d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}} \quad (5)$$

Dado que la $\left[\text{Fe(CN)}_6^{3-} \right]_s = 0$, ya que solo estaría presente la que proceda de la electrolisis del Fe(CN)_6^{4-} y ésta es prácticamente despreciable con el empleo de microelectrodos, se puede asegurar que:

$$\left[\text{Fe(CN)}_6^{3-} \right]_{el} = \frac{i}{d_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}} \quad (6)$$

Sustituyendo (5) y (6) en la ecuación de Nernst (4), se llegaría:

$$E_{eq} = E_o^0 + 0,058 \log \frac{d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}{d_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}} + 0,058 \log \frac{i}{i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} - i} \quad (7)$$

cuya representación gráfica correspondería a la semizona anódica de la Fig. 6, con la aparición de ondas de difusión de altura proporcional a la concentración de Ferrocianuro en la disolución. Cuando dicha concentración es muy elevada, no se obtienen ondas en el sentido clásico sino una barrera de potencial (onda de altura "infinita") que marcaría un nuevo límite de electroactividad del sistema.

Una magnitud de gran importancia en el estudio de las curvas intensidad-potencial es el llamado potencial de onda media o potencial de semionda, que es el valor del potencial del electrodo al cual la intensidad de corriente eléctrica, es la mitad de la intensidad de difusión, esto es:

$$i = \frac{i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}{2}$$

que es nuestro caso, al sustituir en (7), da la expresión:

$$E_{1/2} = E_0^0 + 0,058 \log \frac{d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}{d_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}} + 0,058 \log \frac{i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} / 2}{\frac{i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} - i_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}{2}}$$

$$E_{1/2} = E_0^0 + 0,058 \log \frac{d_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}{d_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}$$

y si suponemos que $d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}$

$$E_{1/2} = E_0^0$$

Como puede observarse el potencial de semionda es, en principio, invariable e independiente de la concentración de la sustancia electroactiva y para los sistemas reversibles o rápidos tienen un valor muy parecido a los potenciales normales.

En el caso de la reducción del ferricianuro según:



al igual que en el caso anterior se puede expresar el potencial mediante la ecuación de Nernst. En este caso:

$$\overline{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} J_{el} = \overline{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} J_s - \frac{i}{d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}$$

y como

$$\overline{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} J_{el} = - \frac{i_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}, \text{ cabe resumirlo}$$

como:

$$\overline{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} J_{el} = \frac{i - i_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}} \quad (8)$$

como el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es una especie que difunde del electrodo, al no tenerlo en disolución, podemos expresar:

$$\overline{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} J_{el} = \overline{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} J_s - \frac{i}{d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = \frac{i}{d_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} \quad (9)$$

que convenientemente sustituida en (4):

$$E_{eq} = E_o^0 + 0,058 \log \frac{d_{Fe(CN)_6^{4-}}}{d_{Fe(CN)_6^{3-}}} + 0,058 \log \frac{i_{Fe(CN)_6^{3-}} - i}{i}$$

La representación de esta ecuación da lugar a una onda, cuya altura es función de la concentración de $Fe(CN)_6^{3-}$ en disolución, de manera que si ésta es muy elevada, se transforma en una barrera de potencial.

En el caso de que coexistan el oxidante y el reductor según:



la aplicación de las expresiones anteriores, nos lleva a la obtención de unas ecuaciones generales:

$$[Fe(CN)_6^{4-}]_{el} = [Fe(CN)_6^{4-}]_s - \frac{i}{d_{Fe(CN)_6^{4-}}} = \frac{i_{Fe(CN)_6^{4-}} - i}{d_{Fe(CN)_6^{4-}}}$$

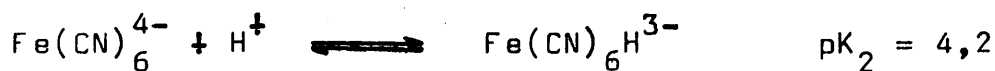
$$[Fe(CN)_6^{3-}]_{el} = [Fe(CN)_6^{3-}]_s + \frac{i}{d_{Fe(CN)_6^{3-}}} = \frac{i - i_{Fe(CN)_6^{3-}}}{d_{Fe(CN)_6^{3-}}}$$

valores que al sustituir en la ecuación de Nernst (4) dan lugar a:

$$E_{eq} = E_o^0 + 0,058 \log \frac{d_{Fe(CN)_6^{3-}}}{d_{Fe(CN)_6^{4-}}} + 0,058 \log \frac{i - i_{Fe(CN)_6^{3-}}}{i_{Fe(CN)_6^{4-}} - i}$$

cuya representación gráfica está recogida en la Fig.6.

Para todos los casos estudiados, la acidez del medio no ha sido tenido en cuenta, esto es, no se han considerado las propiedades ácido - base en el establecimiento teórico de las curvas intensidad-potencial.



las demás especies ácidas que pueden formarse, junto con todas las correspondientes al ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, son ácidos fuertes.

Así pues, para un intervalo de pH comprendido entre 0 y 3, la especie predominante es el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2^{2-}$, que puede originar la siguiente reacción redox:



con lo que la ecuación de Nernst queda según:

$$E_{\text{eq}} = E_1^0 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2^{2-}]}$$

$$E_1^0 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2^{2-}]} - 0,116 \text{ pH}$$

Cuando el pH de trabajo está comprendido entre 3 y 4,2 la especie predominante es $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}^{3-}$ dando lugar a la reacción electroquímica:



y la expresión de Nernst queda de la forma:

$$E_{\text{eq}} = E_2^0 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}^{3-}]} =$$

$$E_2^0 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}^{3-}]} - 0,058 \text{ pH}$$

Esta influencia habrá de ser tenida en cuenta - a la hora de interpretar las curvas voltamperométricas en función del pH.

II.3.- ESTUDIO TEORICO DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL
DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, EN PRESENCIA DE CA-
TIONES PESADOS.

11.3.- Estudio teórico de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, en presencia de cationes pesados.

Ya hemos expuesto anteriormente la característica fundamental de los cationes a estudiar, esto es que sean capaces de formar ferrocianuros insolubles, en nuestras condiciones de trabajo. Es esta una propiedad común de muy diversos iones metálicos, por lo que en principio este estudio puede tener características bastantes generales. En este sentido, vamos a considerar que el catión a determinar, M^{n+} , carece de formas hidroxiladas al pH de trabajo, lo cual simplificará las expresiones obtenidas. Esto no es óbice para que en el caso de que las constantes de dichas reacciones parásitas se encuentren tabuladas, se relacionen con la concentración total a través de los coeficientes α de Schwarzenbach.

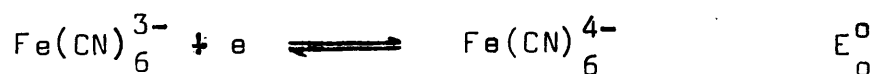
Como hemos expresado en el capítulo anterior, el ferricianuro puede sufrir una reducción electroquímica dando lugar a una onda, a potenciales superiores a 0,36 V.

Ahora bien la presencia de un catión M^{n+} , que suponemos no electroactivo en nuestras condiciones operativas, modifica esta reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, según la reacción:



Aplicando la ecuación de Nernst a este equilibrio, podrá deducirse el valor de E_1^0 en función del potencial correspondiente al intercambio electrónico si-

iguiente:



Según esto:

$$E = E_1^o + \frac{0,058}{q} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^q}{[\text{M}^{n+}]^n} \quad (1)$$

$$E = E_o^o + \frac{0,058}{q} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^q}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^q}$$

comparando ambas expresiones:

$$E_1^o = E_o^o + \frac{0,058}{q} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^q}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^q [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^q [\text{M}^{n+}]^m} =$$

$$= E_o^o - \frac{0,058}{q} \log [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^q [\text{M}^{n+}]^m =$$

$$= E_o^o - \frac{0,058}{q} \log P_s = E_o^o + \frac{0,058}{q} p P_s$$

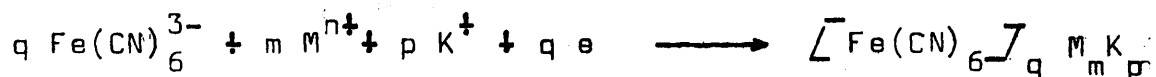
Siendo P_s el producto de solubilidad del ferrocianuro formado. Cabe concluir pues, que la presencia de una especie formadora de un compuesto sólido estable, hace que el sistema se haga más oxidante.

El desplazamiento de dicho potencial,

$$\Delta E = E_o^o - E_1^o = \frac{0,058}{q} \log P_s$$

es proporcional al producto de solubilidad del compuesto

obtenido, de ahí que interese que dicho compuesto sea lo más insoluble posible, a fin de conseguir la máxima diferencia en dicho desplazamiento obtenido. Para ello puede ser conveniente la introducción, en la sal formada, del ión K^+ , que hace aun más insolubles los ferrocianuros metálicos, según la reacción general:



si bien para algunos cationes, p siempre es igual a 0, - por lo que dicha posibilidad se anula.

En cuanto a la expresión matemática de las curvas intensidad-potencial, se hará como siempre a partir de la definición de corriente de difusión:

$$[\text{M}^{n+}]_{el} = [\text{M}^{n+}]_s - \frac{i}{\frac{d_{\text{M}^{n+}}}{q}}$$

$$i_{\text{M}^{n+}} = \frac{d_{\text{M}^{n+}}}{q} [\text{M}^{n+}]_s$$

comparando ambas expresiones resulta que:

$$[\text{M}^{n+}]_{el} = \frac{q (i_{\text{M}^{n+}} - i)}{d_{\text{M}^{n+}}} \quad (2)$$

que junto con la expresión análoga para el $[\text{Fe(CN)}_6]_q^{3-}$ obtenida ya en el anterior capítulo.

$$\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]_{el}}{[Fe(CN)_6^{3-}]_{red}} = \frac{i_{Fe(CN)_6^{3-}} - i}{d_{Fe(CN)_6^{3-}}}$$

puede ser sustituida en la ecuación (1), para darnos la ecuación general.

$$E = E_1^0 + \frac{0,058}{q} \log \left(\frac{i_{Fe(CN)_6^{3-}} - i}{d_{Fe(CN)_6^{3-}}} \right)^q \left(\frac{q(i_{M^{n+}} - i)}{d_{M^{n+}}} \right)^m$$

esto es:

$$E = E_1^0 + \frac{0,058}{q} \log \frac{1}{(d_{Fe(CN)_6^{3-}})^q (d_{M^{n+}})^m} (i_{Fe(CN)_6^{3-}} - i)^q$$

$$(q(i_{M^{n+}} - i))^m.$$

que correspondería a la curva intensidad-potencial obtenida.

Como puede observarse en esta expresión aparecen las intensidades correspondientes al $Fe(CN)_6^{3-}$ y al M^{n+} , esto es obtendríamos dos ondas, la correspondiente a la reducción del $Fe(CN)_6^{3-}$ solo, y en presencia de dicho catión, convenientemente separadas como antes expusimos. Si consideramos que el ión ferricianuro está en exceso - con respecto al catión, su onda tendrá una intensidad mucho mayor, por lo que podrá suponerse como una barrera de potencial en comparación a la limitada por la concentración de M^{n+} , según se resúmen en la Fig. 7. En estas con-

I

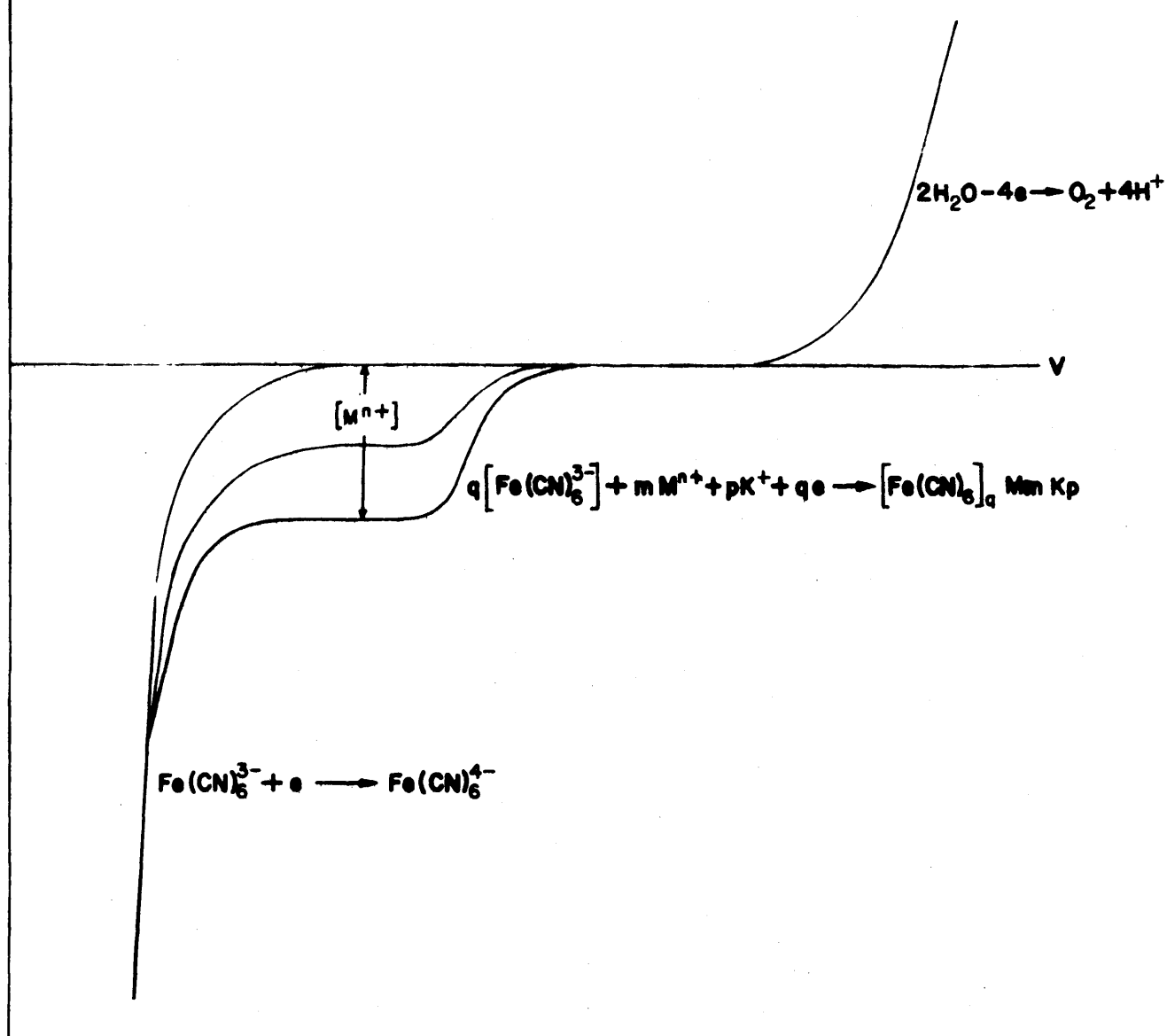


FIG. 7 CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE M^{n+}

diciones la intensidad de difusión registrada y los desplazamientos de los potenciales correspondientes, serán proporcionales a la concentración del catión en disolución, por lo que sus variaciones relativas son un reflejo de las modificaciones que sufra la masa de catión en disolución; es por esta razón por lo que se ha trabajado siempre en un exceso de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a lo largo de todo el trabajo experimental.

II.4.- ESTUDIO TEORICO DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA.
INFLUENCIA DE LOS CATIONES PESADOS.

II.4.- Estudio teórico del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, mediante voltamperometría triangular cíclica. Influencia de los cationes pesados.

Es la voltamperometría ó voltametría un método potenciodinámico que cubre una zona externa de potenciales. En este sentido es análogo a la polarografía, diferenciándose de ésta en la ausencia total de la agitación.

En polarografía, el engrosamiento de la gota de mercurio provoca la renovación de la especie electroactiva en la superficie, lo que es equivalente a una agitación. En estas condiciones la rapidez en la variación de la tensión aplicada no interviene en absoluto. Por el contrario la ausencia de la agitación en la voltamperometría, hace que el programa de variación de este potencial condicione la respuesta, es decir la forma de la curva $i = f(V)$.

La técnica voltamperométrica más simple consiste en aplicar al electrodo un potencial que varíe linealmente con el tiempo a partir de un potencial inicial ó base, hasta llegar a un potencial final previamente establecido. La diferencia entre dichos potenciales inicial y final, suele denominarse amplitud de señal. La elección de estos parámetros ha de realizarse cuidadosamente, para que todos los fenómenos a estudiar aparezcan en el dominio explorado.

En el caso de la voltamperometría triangular cíclica, una vez que el electrodo de trabajo ha alcanzado el potencial final, sufre el mismo barrido en sentido contrario hasta volver a adquirir el potencial de base,

repitiéndose este ciclo tantas veces como el operador es time conveniente.

La dirección inicial del barrido no implica que el electrodo funcione obligatoriamente como ánodo o como cátodo, si bien, si el barrido se efectúa hacia potencia les positivos, el electrodo actuará como ánodo y vicever sa. Es por esto que se suele hablar de "barrido anódico" y "barrido catódico" o darse simplemente el signo de la señal (señal positiva: el barrido está dirigido hacia po tenciales positivos, y análogamente señal negativa).

El material eléctrico necesario para la reali- zación de esta técnica, será descrito en el apartado ex- perimental correspondiente. Basta decir que por medio de potenciómetros adecuados, se fija el potencial inicial, la amplitud de la señal y su signo, así como la duración del barrido xde ida y de retorno (velocidad de barrido del potencial).

En la zona de potenciales explorada, cada reac- ción es responsable de un pico de intensidades, al poten- cial V_p . Si la especie electroactiva, X, está presente en el electrolito en estado de disolución, la intensidad del pico, I_p , viene dado por la expresión:

$$I_p = x n^{3/2} S D^{1/2} [X] v_b^{1/2} \quad (1)$$

si la reacción es rápida, y por:

$$I_p = x'(\alpha n)^{1/2} S D^{1/2} [X] v_b^{1/2} \quad (2)$$

en el caso de una reacción lenta, donde:

x y x' son coeficientes numéricos, dependientes de la tem- peratura.

n es el número de electrones intercambiados
 S la superficie del electrodo de trabajo.
 D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

$[X]$ es la concentración de esta especie.

v_b es la velocidad de barrido del potencial

La teoría demuestra (112) que el potencial de pico, V_p , viene dado por una expresión del tipo:

$$V_p = V_{t/4} \pm \frac{0,029}{n} \quad (3)$$

en la que el potencial $V_{t/4}$ es:

$$V_{t/4} = E_o^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

La tensión de semipico, esto es el potencial al cual la intensidad registrada equivale a $I_{p/2}$, responde a una expresión tal como:

$$V_{p/2} = V_{t/4} \pm \frac{0,028}{n} \quad (5)$$

Como puede observarse, en estos casos de reacciones rápidas, tanto V_p como $V_{p/2}$ son independientes de la velocidad de barrido de potencial, siendo su diferencia:

$$[V_p - V_{p/2}] = \frac{0,057}{n} \quad (6)$$

Para una reacción lenta el potencial de pico es:

$$V_p' = A - \frac{B}{\beta} \ln v_b^{1/2} \text{ (reacción catódica)} \quad (7)$$

$$V_p = A + \frac{B}{\alpha} \ln v_b^{1/2} \text{ (reacción anódica)} \quad (8)$$

y el potencial de semipico por:

$$V_{p/2}' = A' - \frac{B}{\beta} \ln v_b^{1/2} \text{ (reacción catódica)}$$

$$V_{p/2} = A' + \frac{B}{\alpha} \ln v_b^{1/2} \text{ (reacción anódica)}$$

Puede observarse, como V_p y $V_{p/2}$ dependen de la velocidad de barrido de potencial pero no así su diferencia, que es constante y a 25°C. es:

$$[V_p - V_{p/2}] = [A - A'] = \frac{0.048}{\alpha n} \quad (\text{o } \frac{0.048}{\beta n}) \quad (9)$$

Son V_p , I_p y $V_{p/2}$ los parámetros más característicos a obtener mediante esta técnica, ya que de su observación y estudio podrá deducirse una voluminosa información de los sistemas electroquímicos caracterizados, según expondremos posteriormente.

Salvo para casos particulares muy simples, es difícil deducir resultados cuantitativos de la voltamperometría. Por el contrario su aspecto cualitativo es fundamental. Este método, permite detectar las etapas intermedias de una reacción y discernir si son químicas ó electroquímicas. Permite también, determinar el estado físico de la interfase de las especies electroactivas, dando un valor aproximado al potencial standard de las parejas Red/Ox que intervienen. Permite además, apreciar el grado de reversibilidad del sistema. En definitiva este mé-

todo empleado paralelamente (ó mejor previamente) a todo otro método electroquímico, en particular cronoamperométrico, permite no cometer errores fundamentales en la interpretación cuantitativa de estos.

El estudio previo a realizar siempre, sería - conocer la zona de potenciales en el interior de la cual, ni el disolvente ni el electrolito soporte participan - en las reacciones del electrodo. De esta manera podrá establecerse el dominio de tensión y zona capacitiva, donde los distintos fenómenos a estudiar no se vean afectados por dichas reacciones parásitas. En el caso que nos ocupa la zona capacitiva será limitada de una parte, la barrera de oxidación del disolvente, y de otra la reducción del medio ácido habitual de trabajo.

Se debe probar además que la especie activa se encuentre disuelta en el electrolito, para ello la intensidad del pico debe seguir la ley de proporcionalidad ya descrita $I_p = f(\chi, v_b^{1/2})$, comprobándose además, que caso de repetir los voltamperogramas cuando la solución a electrolizar está sometida a agitación mecánica, dicho pico es sustituido por una onda de difusión.

Cuando la agitación suprime uno de los picos obtenidos, es que la especie electroactiva responsable forma una capa gaseosa en la interfase. Evidentemente la intensidad del pico, no seguirá la ley de la proporcionalidad con la velocidad de barrido de potencial ya mencionada. Análogamente ocurre con los picos de formación y disolución de una capa de adsorción, que además no son - suprimidos en este caso por la agitación.

Si se constata que V_p es función lineal de $v_b^{1/2}$, esto es que el potencial de aparición de pico no es independiente de v_b , probaría que la reacción origen de dicho pico no es muy rápida.

De otra parte que la reacción sea rápida o no, la diferencia $[V_p - V_{p/2}]$ no deberá teóricamente depender de la velocidad de barrido de potencial, lo cual nos permitirá realizar fácilmente el cálculo del coeficiente de transferencia β ó α según (9). Análogos resultados se obtendrían calculando la pendiente de la recta $I_p = f(v_b^{1/2})$ ó $V_p = f(v_b^{1/2})$ (7) (8).

Es obvio señalar, que la intensidad I_p sólo es fácilmente determinable en aquellos casos en que la corriente residual es nula ó prácticamente constante. Es conveniente además que la reacción estudiada sea simple, esto es que no dé lugar a muchos picos consecutivos. Como estas circunstancias no son las más generales, I_p no puede en general ser medida de una manera precisa, ya que las intensidades de fenómenos sucesivos se unen de manera indeterminable. Así pues, salvo en el caso en que las condiciones experimentales sean las adecuadas, toda determinación de concentraciones interfaciales, de coeficientes de transferencia o de difusión, son muy aleatorios.

La aplicación más segura de este método será la identificación de la reacción a que corresponde un pico, así como la determinación de las causas de una modificación eventual en la intensidad de dicho pico.

En el caso que nos ocupa, el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ha sido en parte estudiado mediante esta téc-

nica, generalmente desde el punto de vista físico-químico. De esta manera se ha calculado la constante de velocidad de transferencia electrónica, con una gran discrepancia entre los distintos valores encontrados en función del electrodo sólido empleado. Así, con electrodo de grafito vitrificado (113), con electrodos de disco rotatorio de grafito (114), oro (115), Los diversos coeficientes de transferencia han sido también determinados (116)(117) Todos los autores coinciden en la importancia que el efecto de histéresis representa para los distintos electrodos, en orden a conseguir la reproducibilidad de los resultados logrados.

Teóricamente la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en régimen de difusión pura, conducirá a la aparición de dos picos en el voltamperograma obtenido, que corresponderían a la reducción propiamente dicha, y a la oxidación posterior del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formado.

El empobrecimiento interfacial de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, comienza apenas iniciada la aplicación de potenciales en sentido catódico, la intensidad registrada comienza a aumentar al hacerlo el gradiente de concentraciones

$$\left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{x} \right)_{x=0} \quad \text{siendo } x \text{ la distancia al electrodo.}$$

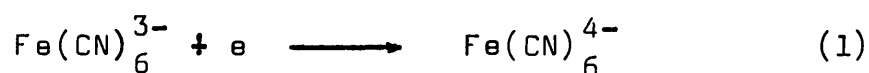
En el pico, la tensión impuesta es tal que

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{el} = 0$. El gradiente de concentración es entonces máximo, al igual que la intensidad registrada. Superado este potencial, el gradiente no puede más que disminuir, iniciándose la rama ascendente del pico, hacia valores de intensidades más pequeñas. Idénticos razonamien-

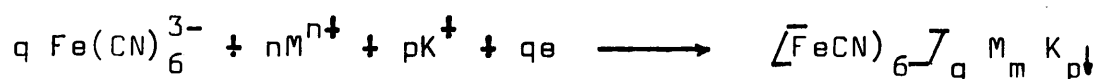
tos podrían hacerse para la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formado, que al no difundir o hacerlo muy lentamente permanece en las proximidades del electrodo.

El estudio de I_p y de V_p como función de la velocidad con que se ha llevado a cabo la variación del potencial de barrido, permitirá el estudio de la velocidad de dicha reacción de reducción, así como del coeficiente de transferencia β . Análogamente se estudiaría la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, cuando es este el ión que constituye originalmente la solución de trabajo.

Ya apuntamos anteriormente que cada reacción era responsable de la aparición de un pico, la presencia de cationes pesados capaces de formar, como ya hemos expuesto, ferrocianuros insolubles, modificará el hábito de las voltamperometrías obtenidas. En efecto, la presencia de un catión M^{n+} de las características ya indicadas hace que la reacción:



se vea favorecida por la formación de un compuesto insoluble, según:



dicha reacción originará un pico a potenciales más oxidantes que el correspondiente a la reacción (1). De la misma forma, la oxidación de dicho compuesto será más difícil que la del simple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, por lo que en la semi-zona anódica aparecerá un segundo pico, a potenciales más elevados, que correspondería a la oxidación del depósito salino formado en el electrodo. Las intensidades de los picos estarán en función de la concentración de las es-

pecies electroquímicas relativas, de manera que cuando el catión esté en exceso con respecto al $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ presente a la solución a estudiar, no aparecerá el pico correspondiente a la reducción del anión libre, y lógicamente tampoco se observará el correspondiente al $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado por él, siendo el voltamperograma obtenido en estas condiciones muy simple.

Si los hechos experimentales confirman lo anteriormente descrito, quedaría corroborado la idea base de la presente Memoria, esto es que es posible la electroreducción del ión hexacianoferrato (III) solo, y en presencia diversos cationes pesados polivalentes, que facilitan dicha reducción.

II.5.- APLICACION DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL A
LA DEDUCCION TEORICA DE LOS METODOS ELECTROQUIMI-
COS INDICADORES CLASICOS DE DETECCION DEL PUNTO
FINAL EN LA VALORACION DE U(VI), Zr(IV) Y Th(IV),
POR PRECIPITACION COMO FERROCIANUROS INSOLUBLES.

II.5.- Aplicación de las curvas intensidad-potencial a la deducción teórica de los Métodos Electroquímicos Indicadores Clásicos, de detección del punto final en la valoración de U(VI), Zr(IV) y Th(IV), por precipitación como ferrocianuros insolubles.

Como ya hemos apuntado anteriormente, la propiedad del ión hexacianoferrato (II) de formar compuestos insolubles con los cationes U(VI), Zr(IV) y Th(IV), nos va a permitir precipitarlos de una forma cuantitativa, pudiendo, de alguna forma, relacionar el ferrocianuro necesario para ello, con la concentración de metal problema.

Como consecuencia de esta reacción de precipitación, al introducir paulatinamente el reactivo valorante en la disolución donde está sumergido el electrodo - indicador, con el que hemos obtenido las correspondientes curvas intensidad-potencial, las sucesivas variaciones de composición química provocan modificaciones de las características voltamperométricas de la disolución, esto es, una sustancial evolución de las citadas curvas de intensidad-potencial, que se traducirá por una variación, bien del potencial que adopta el electrodo indicador (si la corriente ha sido experimentalmente impuesta por nosotros y que puede ser nula ó constante y muy pequeña), o bien de la microcorriente (si lo que se impone es el potencial), que constituye en función del volumen de solución de reactivo valorante añadido; una curva de valoración en la que el punto de equivalencia aparece como un punto singular.

Conociendo pues, la evolución de las curvas intensidad-potencial en las diversas etapas representativas del fenómeno, podremos predecir el hábito de las curvas de valoración potenciométricas y amperométricas, - así como las mejores condiciones para que la detección del punto de equivalencia sea lo más favorable posible.

En definitiva interesa hacer un estudio exhaustivo de las curvas voltamperométricas correspondientes en cada uno de los estadios de la valoración de la valoración precipitométrica, para poder relacionar las diferencias de potencial o las intensidades registradas en cada momento, con los fenómenos electroquímicos que las origina. Resumiendo, son dos los grandes apartados que deben considerarse para la detección del punto de equivalencia de una reacción electroquímica, la cual puede seguirse mediante métodos potenciométricos o amperométricos, a los que vamos a referirnos en los apartados que siguen.

II.5.1.- Valoraciones Potenciométricas.-

Cuando se desea aplicar la curva de valoración al estudio de una reacción química, es necesario relacionar las indicaciones suministradas por el electrodo experimentalmente, con las concentraciones (o actividades) de las especies puestas en juego, lo cual implica condiciones operatorias muy particulares: medida de potenciales de equilibrio en potencimetría, necesitándose - siempre un electrodo indicador que nos dé el potencial con respecto a otro electrodo de referencia, si lo que

se impone es la corriente, o que nos dé la corriente si imponemos un potencial con respecto a un electrodo de referencia.

Cuando únicamente se pretende detectar el punto de equivalencia, el número de posibilidades es más amplio, pudiendo emplearse dos electrodos indicadores de igual o distinta naturaleza. En resumen, se pueden englobar las potenciometrías en dos tipos, con diversas variantes, según se expone en el cuadro adjunto.

Tipos de valoraciones Potenciométricas

1.- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA

1.1.- Potenciometría a intensidad nula con un electrodo de referencia y otro indicador.

1.2.- Potenciometría a intensidad nula con dos electrodos de distinta naturaleza.

2.- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD CONSTANTE (NO NULA Y PEQUEÑA).

2.1.- Potenciometría a intensidad constante con un electrodo indicador y otro de referencia.

2.2.- Potenciometría a intensidad constante con dos electrodos indicadores de la misma naturaleza.

A lo largo de los capítulos siguientes, vamos a deducir detalladamente los diferentes hábitos de las curvas de valoración potenciométricas, correspondientes a la determinación de los cationes anteriormente enumerados por precipitación como ferrocianuros, empleando al

hexacianoferrato (II) como indicador electroquímico, puesto que no interviene directamente en la reacción de valoración.

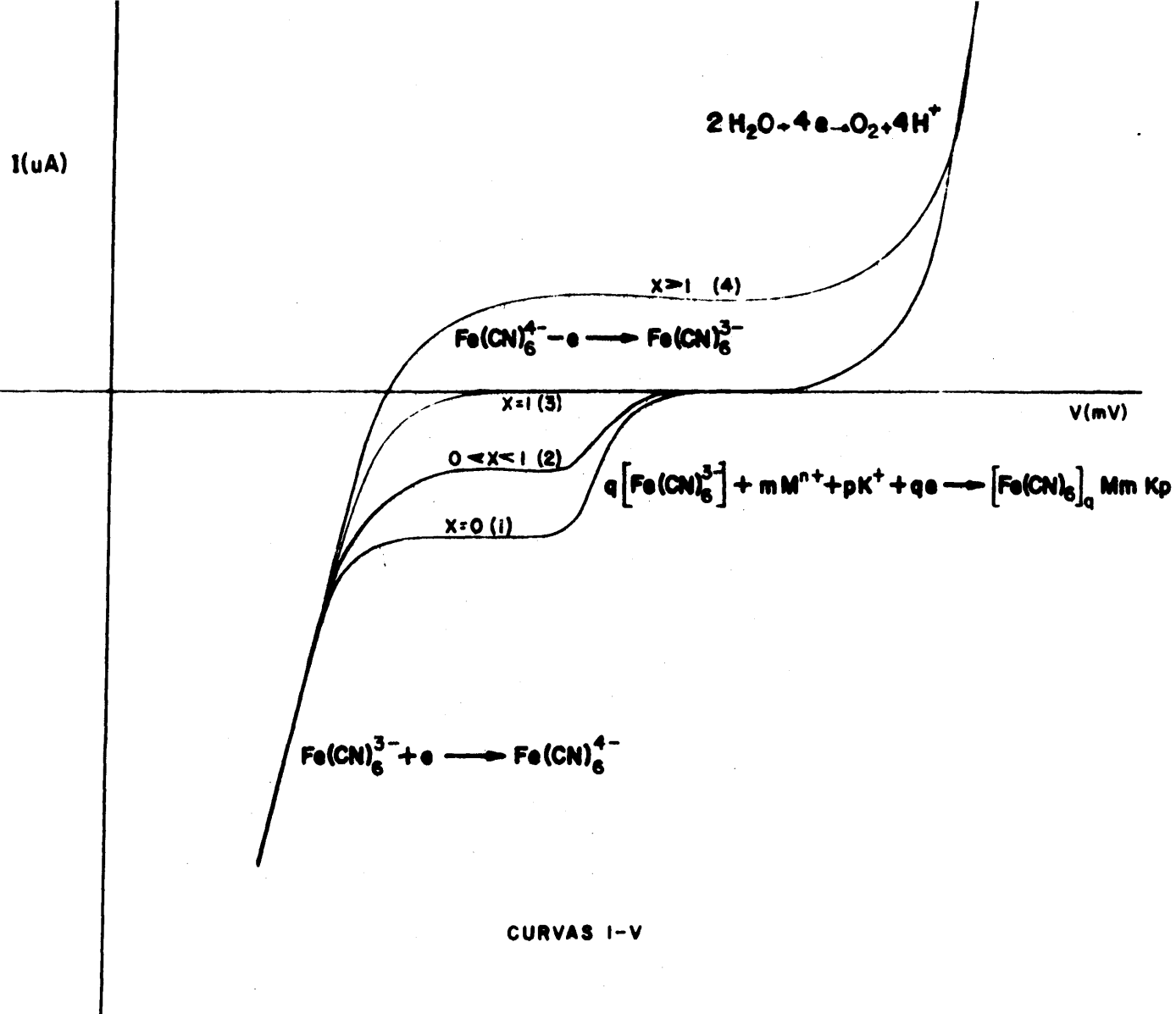
Interesará destacar en cada caso las ventajas e inconvenientes del método, así como la exactitud y precisión relativa que en teoría podrían esperarse de él.

II.5.1.1.- Potenciometría a intensidad nula, con un electrodo de referencia y un electrodo indicador.

Como el título indica se van a determinar en este caso las diferencias de potencial entre un electrodo de referencia (de potencial rigurosamente constante y conocido con gran precisión) y un electrodo indicador, que se va a colocar a lo largo de toda la valoración a un potencial al cual la intensidad que circule por él - sea nula, lo que va a facilitarnos seguir su situación relativa en las curvas voltamperométricas.

En la Fig. 8, hemos representado las curvas intensidad-potencial de las diversas fases de la valoración, cuando aun no se ha añadido reactivo valorante, - curva 1, cuando se ha valorado una fracción de la solución problema, curva 2, cuando se ha alcanzado el punto de equivalencia, curva 3, y cuando se ha sobrepasado dicho punto al añadir en exceso de reactivo valorante.

En el primer caso, $x=0$, la diferencia de potencial medida, correspondería a la existente entre el electrodo de calomelanos y el potencial mixto, determinado por la oxidación del agua y la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión a determinar, de manera que dicha reducción queda limitada por la concentra-



CURVAS I-V

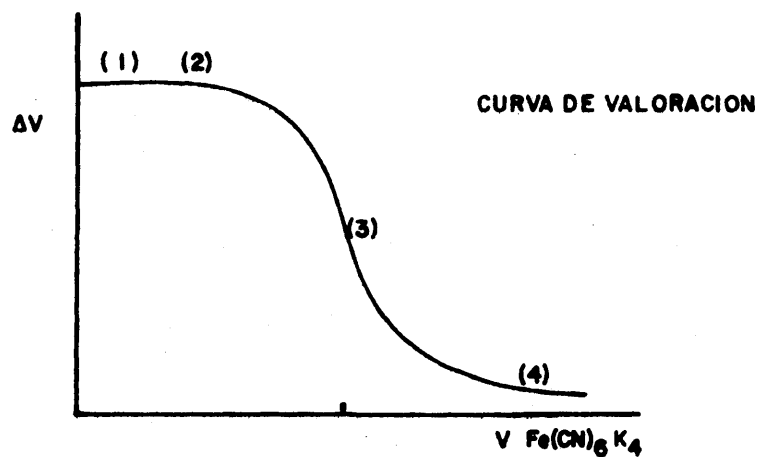


FIG. 8 POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA. UN ELECTRODO INDICADOR Y OTRO DE REFERENCIA

ción de metal en disolución. La diferencia de potencial medida corresponderá a $V_a - V_b$, siendo V_a el potencial correspondiente al electrodo de referencia y V_b el potencial mixto determinado. Su valor absoluto dependerá de la posición relativa de las curvas, si bien en principio éste debe ser elevado. A medida que se añade el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $0 < x < 1$, la altura de onda va disminuyendo, manifestándose en la curva de valoración un leve descenso, midiéndose en este caso $V_a - V_c$, hasta que se alcanza el punto de equivalencia, $x = 1$, en el que se registra el potencial mixto determinado por el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ con el que la zona de electroactividad se amplía, midiéndose en este caso $V_a - V_d$, con una brusca disminución en el potencial obtenido, lo que permite una detección bastante precisa de dicho punto. Sobre pasado éste, se pasaría a medir el potencial de equilibrio correspondiente al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, con lo que la diferencia de potencial determina permanecerá prácticamente constante.

En definitiva, de la representación gráfica - de la diferencia de potencial medida en función de volumen de reactivo añadido, se obtendrá una curva de valoración como la representada en la Fig. 8, en la que se observa un gran salto de potencial en el punto de equivalencia, que confirma a "priori" la bondad de este método de valoración. Cuando la concentración de catión a determinar sea pequeña, y por lo tanto la valoración en ese punto no sea muy brusca, puede detectarse también éste fácilmente por coincidir con el punto de inflexión de la curva. La representación de la $\Delta V / \Delta v$ frente al volumen añadido, originará la clásica forma

de "V invertida" cuyo vértice indica con precisión el punto de equivalencia. El interés de las curvas derivadas (primera y segunda) de la curva de valoración -potencial $=f(\text{volumen de titulante})$ fué señalada hace ya 60 años por Höstetter (118), especialmente para aquellos casos en que se produce inflexiones poco acusadas.

El circuito eléctrico necesario para llevar a cabo esta valoración, no va a describirse aquí, sino que se hará en el correspondiente apartado experimental donde se detallarán las particularidades de orden práctico que la correcta ejecución de la misma exige.

Una de las características fundamentales que definen todo método analítico es el límite de detección que con el mismo puede alcanzarse. Algunas técnicas (cromatografía en fase gaseosa, absorción atómica....), tienen dicho parámetro perfectamente definido, si bien en el caso que nos ocupa de las valoraciones potenciométricas, los diversos autores no dan criterios correctos para poder establecer con claridad dicho límite, sino que se limitan a exponer los resultados obtenidos para concentraciones de analito arbitrariamente pequeñas, junto con la precisión relativa obtenida en esas condiciones (119). Es por esto, que para poder comparar los resultados obtenidos por los diversos métodos potenciométricos, hemos fijado un criterio estable para definir el mismo. Así pues se considerará como el límite inferior de determinación a aquella concentración de catión, que origina una desviación standard relativa superior al 5%, como valor promedio en la valoración de seis muestras independientes y análogas, en las condiciones operativas que en cada caso se consideran como las ideales.

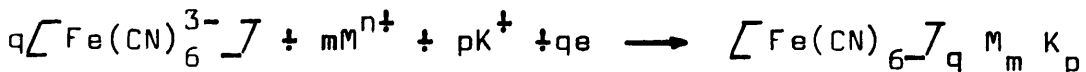
Según esta normativa, es como se han calculado los diver
sos límites a los que se hace mención en esta Memoria,
de manera que los resultados conseguidos estarán en per-
fecta concordancia con los obtenidos por otros autores
(119).

La sensibilidad y precisión de los instrumen-
tos de medida generalmente no limitan la sensibilidad
de la valoración.

II.5.1.2.- Potenciometría a intensidad nula, con dos electrodos indicadores de distinta naturaleza.

Las predicciones teóricas a realizar sobre este tipo de potenciometría, son fácilmente explicables teniendo en cuenta que dos electrodos de diferente material o de distinta superficie, originan una curva intensidad-potencial característica para cada uno de ellos, aún cuando dichas curvas voltamperométricas se hayan obtenido sobre la misma disolución. La disparidad o concordancia entre los hábitos de estas curvas vendrá en función de la mayor o menor similitud en el comportamiento electroquímico de dichos electrodos.

En la Fig. 9, representamos la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de un catión que es capaz de formar un ferrocianuro insoluble, según la reacción general:



ya que según hemos visto existe la posibilidad de diferentes estequiometrías, ya que el ión K^+ puede entrar a formar parte del compuesto formado, o en aquellos casos en que $p = 0$, pueden obtenerse relaciones muy variables de q/m según el catión objeto de estudio. Se observa cómo la presencia de un catión de estas características facilita la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, dando lugar a la aparición de una onda de difusión proporcional a la concentración del catión en disolución.

Si suponemos que la gráfica de trazo continuo es la curva obtenida sobre uno de los electrodos y la de

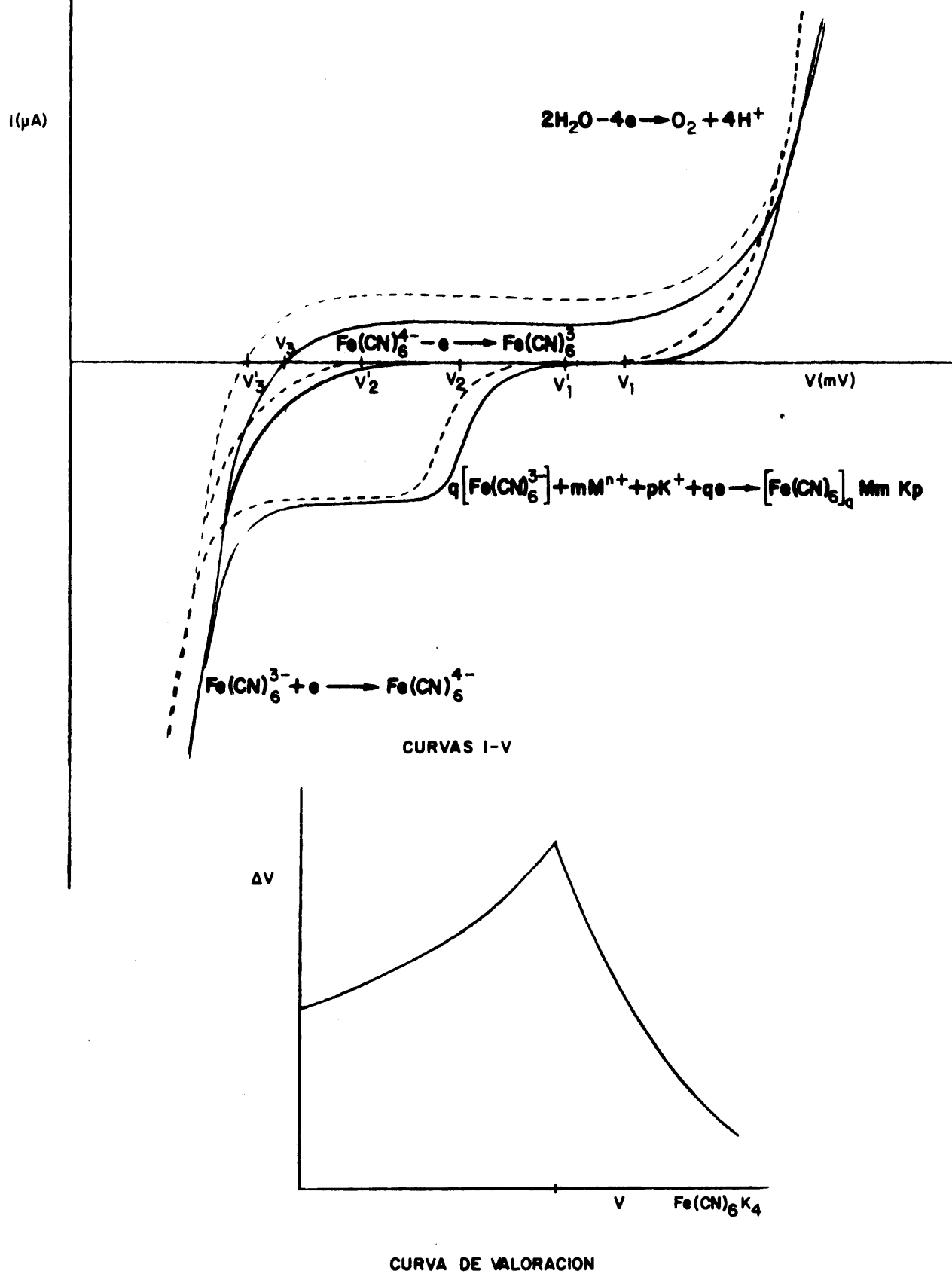


FIG. 9 POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA
 DOS ELECTRODOS INDICADORES

trazo discontinuo la registrada sobre el otro, la diferencia de potencial inicialmente medida equivaldría a $V_1 - V'_1$, que corresponde a un potencial mixto determinado por el sistema $H_2O/Fe(CN)_6^{3-} - M^{n+}$.

La ubicación relativa de cada electrodo sobre la curva intensidad-potencial se hará siempre teniendo en cuenta que la intensidad que circule por él ha de ser nula.

A medida que la reacción de valoración progresa, la altura de onda va disminuyendo hasta hacerse prácticamente nula en el punto de equivalencia, con lo que la zona de electroactividad se amplía y con ella el margen de variación de los electrodos, por lo que la diferencia de potencial obtenida es máxima en este momento ($V_2 - V'_2$). Sobrepasado el punto de equivalencia, se mide el potencial de equilibrio correspondiente al sistema $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, con lo que ambos electrodos se sitúan aproximadamente en el mismo potencial disminuyendo bruscamente la diferencia de potencial entre ellos, $V_3 - V'_3$, que permanecerá ya prácticamente constante. En definitiva la representación de la diferencia de potencial determinada frente al volumen de reactivo precipitante añadido, originará una curva de valoración como la recogida en la Fig. 9, con un máximo de potencial que equivaldrá al punto de equivalencia, por lo que este puede ser determinado con facilidad.

En aquellos casos en que la naturaleza electroquímica de los electrodos sea muy semejante, las curvas voltamperométricas obtenidas serán asimismo concordantes, por lo que la variación entre las diferencias de potenciales antes y después del punto de equivalencia serán

mínimas, razón por la cual el método no es aplicable en estas condiciones. Interesa entonces el empleo de electrodos de naturaleza muy distintas como para originar - diferencias relativas en las curvas intensidad-potencial, lo suficientemente importantes para asegurar la fácil detección del punto final de la valoración.

La elección cuidadosa de la pareja de electrodos indicadores conformará pues la aplicabilidad del método.

En cuanto a la reproducibilidad de los resultados obtenidos, "a priori" debe ser buena, puesto que al no circular corriente por los electrodos, estos quedan libres de la formación de ferrocianuros insolubles que alteren su naturaleza, y por lo tanto no se producirá ningún tipo de distorsión en las curvas de valoración correspondientes.

II.5.1.3.- Potenciometrías a intensidad constante, no nula, con un electrodo indicador y otro de referencia.-

La potenciometría clásica a intensidad nula es en general de difícil aplicación en los casos en que los potenciales se establezcan lentamente en los electrodos, tal es el caso de los sistemas lentos o en aquellos sistemas rápidos, en que únicamente el oxidante o el reductor está presente en la solución de trabajo; es decir, en el caso de reacciones entre ácidos y bases, de precipitación o formación de complejos. Por el contrario si aplicamos un valor de intensidad constante, el potencial medido en el electrodo se estabiliza muy rápidamente, lo que permite seguir fácilmente las variaciones del potencial en el curso de la reacción. Si a esto se acompaña que el punto de equivalencia suele venir unido con frecuencia de una brusca alteración en el potencial medido, se comprenderá la gran aplicabilidad de esta variante potenciométrica.

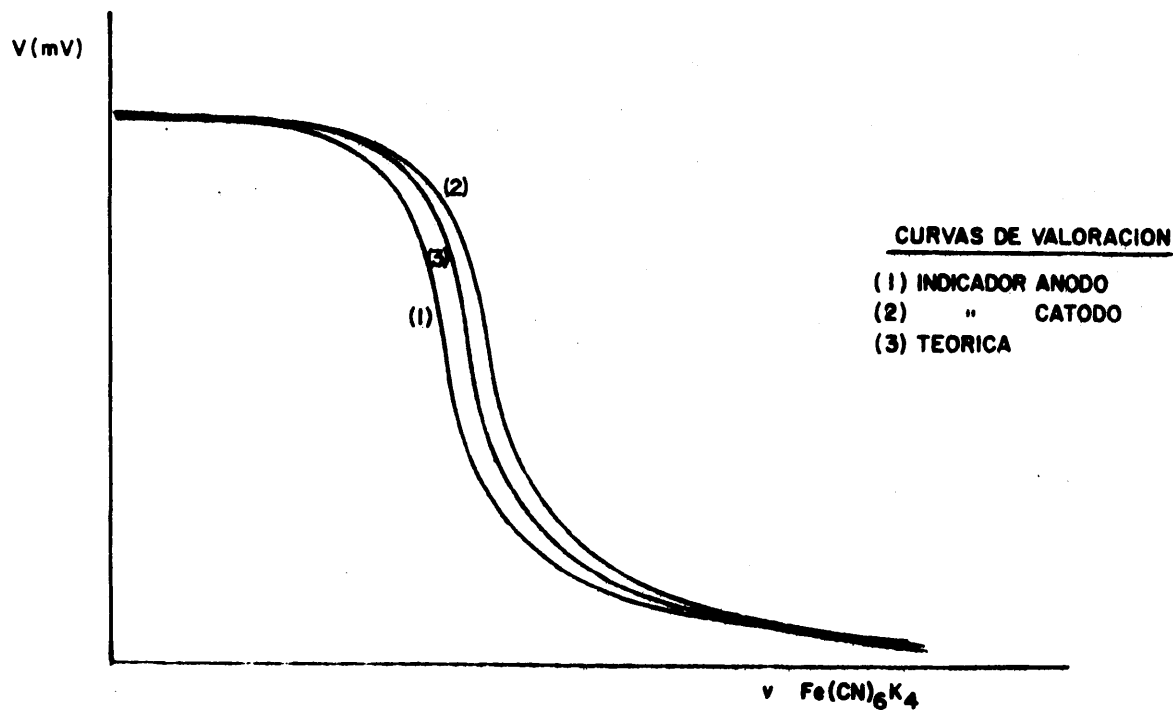
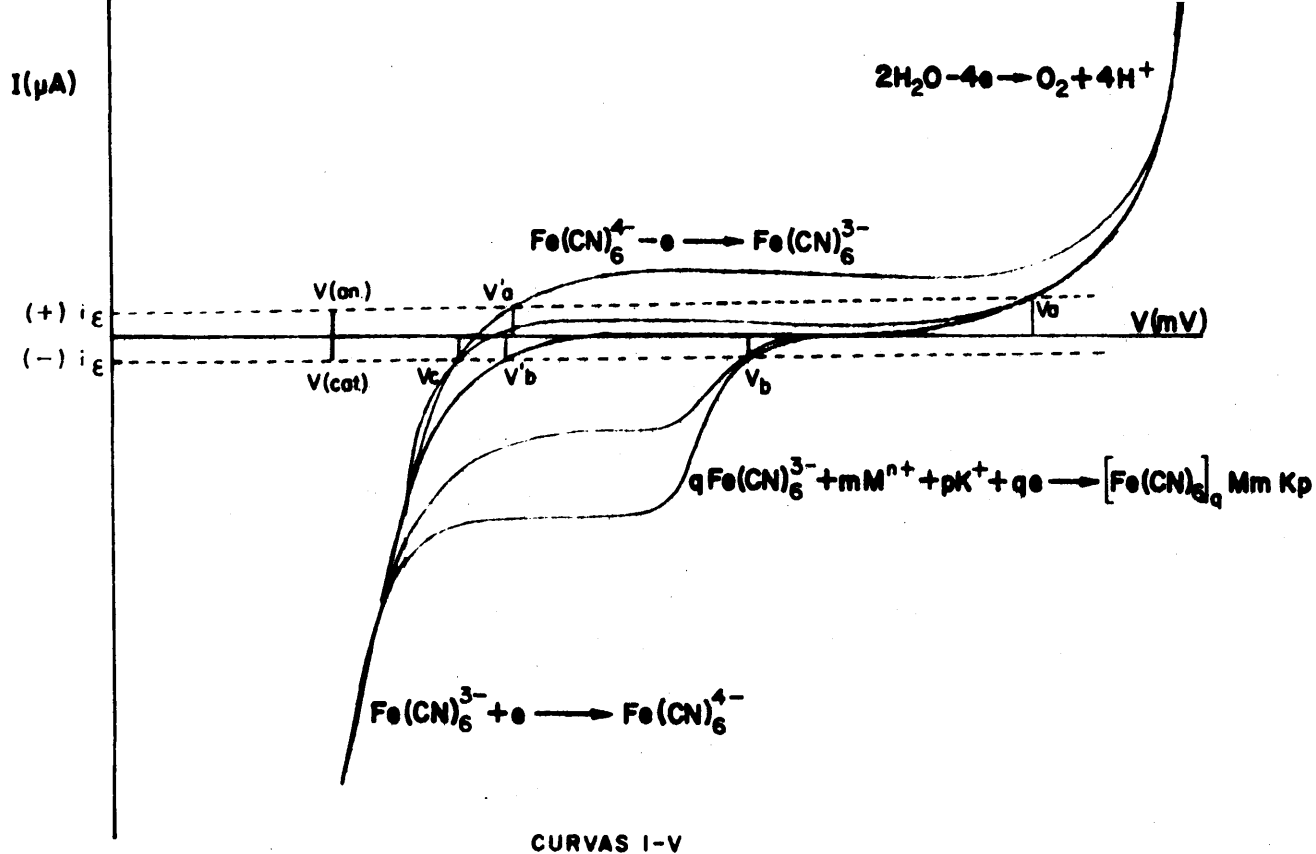
En principio las intensidades de corriente han de ser pequeñas, entre otras razones, para que las cantidades de sustancias electrolizadas sean despreciables frente a las cantidades a valorar.

Dentro de los distintos modos de operación, vamos a tratar en este apartado del empleo de un solo electrodo indicador para la construcción de la curva de valoración correspondiente.

Los fenómenos son previsibles, como siempre, a partir de las curvas intensidad-potencial. En la Fig. 10, hemos recogido las curvas voltamperométricas teóri-

cas de reducci3n del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, en presencia de un cati3n capaz de formar un ferrocianuro insoluble. Se pueden presentar dos casos, de acuerdo con la actuaci3n relativa del electrodo indicador como 3nodo o c3toco; en cualquier caso y mediante un montaje el3ctrico adecuado, se consigue hacer circular una corriente de intensidad constante por los electrodos, i_c , representada en dicha figura por la l3nea de trazo discontinuo, de manera que su punto de corte con la curva correspondiente, nos mostrar3 la posici3n relativa de los electrodos a lo largo de la valoraci3n, mediante las curvas voltamperom3tricas m3s representativas de las distintas fases de la valoraci3n.

Como marca su propia naturaleza, el electrodo de referencia permanecer3 a un potencial constante en el transcurso de la reacci3n, independientemente de su actuaci3n el3ctrica. En el caso de que actuase como 3nodo (V_{an}), la diferencia de potencial obtenida inicialmente corresponderia a $V_{an} - V_b$, con un valor te3ricamente muy considerable, como consecuencia del desplazamiento del potencial de reducci3n del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, en presencia de un cati3n de caracter3sticas an3logas a las ya se3aladas. Al iniciarse la valoraci3n, disminuye la intensidad de difusi3n proporcional a la concentraci3n de cati3n en disoluci3n, sin que la diferencia de potencial obtenida sufra variaciones apreciables. Cuando la altura de dicha onda de difusi3n sea igual o inferior a la de la intensidad impuesta, se medir3 $V_{an} - V'_b$, con lo que en la curva de valoraci3n correspondiente se producir3 un brusco descenso. En el punto de equivalencia, esto es cuando todo el cati3n ha sido valorado, la diferencia de potencial ser3 $V_{an} - V_c$, que ser3 el potencial constante que se de-



**FIG.10 - POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD CONSTANTE
UN ELECTRODO INDICADOR Y OTRO DE REFERENCIA**

termina al añadir un exceso de reactivo valorante.

Debe indicarse que el salto de potencial se efectúa un poco antes del punto de equivalencia, es decir para $i_{\text{cat}} = i_{\text{e}}$ en lugar de $i_{\text{cat}} = 0$, esto es el punto de equivalencia se determina por defecto, por lo que debe estudiarse aquí, la influencia del valor de la intensidad impuesta sobre la exactitud del punto de equivalencia obtenido. Para que este error sea despreciable, es preciso que la concentración de catión en ese momento sea insignificante con respecto a la inicial, para lo cual es conveniente el uso de pequeñas intensidades de trabajo.

En el caso de que el electrodo indicador actúe como ánodo, y por lo tanto el de referencia como cátodo, la diferencia de potencial medida inicialmente correspondería a $V_{\text{cat}} - V_{\text{a}}$, ya que el electrodo indicador se situará a un potencial al cual la intensidad que circule por él sea i y de signo positivo. Esta diferencia de potencial se mantendrá constante durante el transcurso de toda la valoración. Solo cuando el punto de equivalencia se haya superado, apareciendo por tanto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso y con él una onda de difusión proporcional a su concentración, se situará el electrodo indicador en V_{a}' , con lo que la diferencia de potencial medida será entonces $V_{\text{cat}} - V_{\text{a}}'$, con un brusco descenso en la curva de valoración correspondiente.

Se aprecia en este caso, cómo el punto de equivalencia se obtiene aquí por exceso, puesto que se detecta solo cuando se produce una alteración en la zona anódica de la curva intensidad-potencial. Dicho error por exceso, será mayor cuanto más elevada sea la intensidad

impuesta, por lo que también en este caso habrá de estudiarse su influencia sobre el punto de equivalencia obtenido.

En definitiva, las curvas de valoración potenciométricas tendrán un hábito como el reflejado en la Fig.10 en las que la curva teórica será intermedia entre las obtenidas anteriormente.

La aplicación de intensidades muy pequeñas evitaría en parte estos errores, si bien se perderá la característica más ventajosa de este método, como es la rapidez como la reproducibilidad alcanzada, por lo que ha de llegarse a un compromiso entre la exactitud y la rapidez conseguida, como función de la intensidad impuesta.

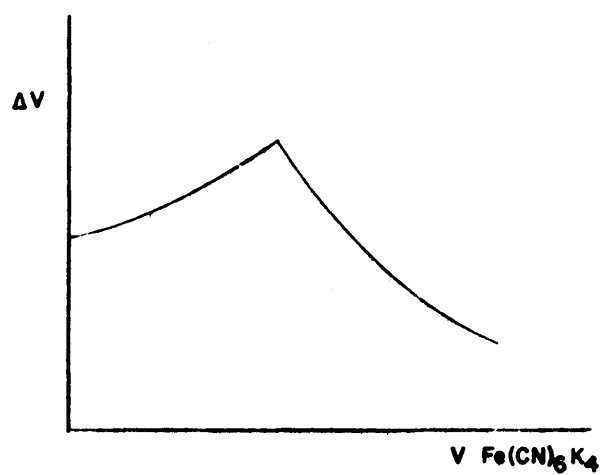
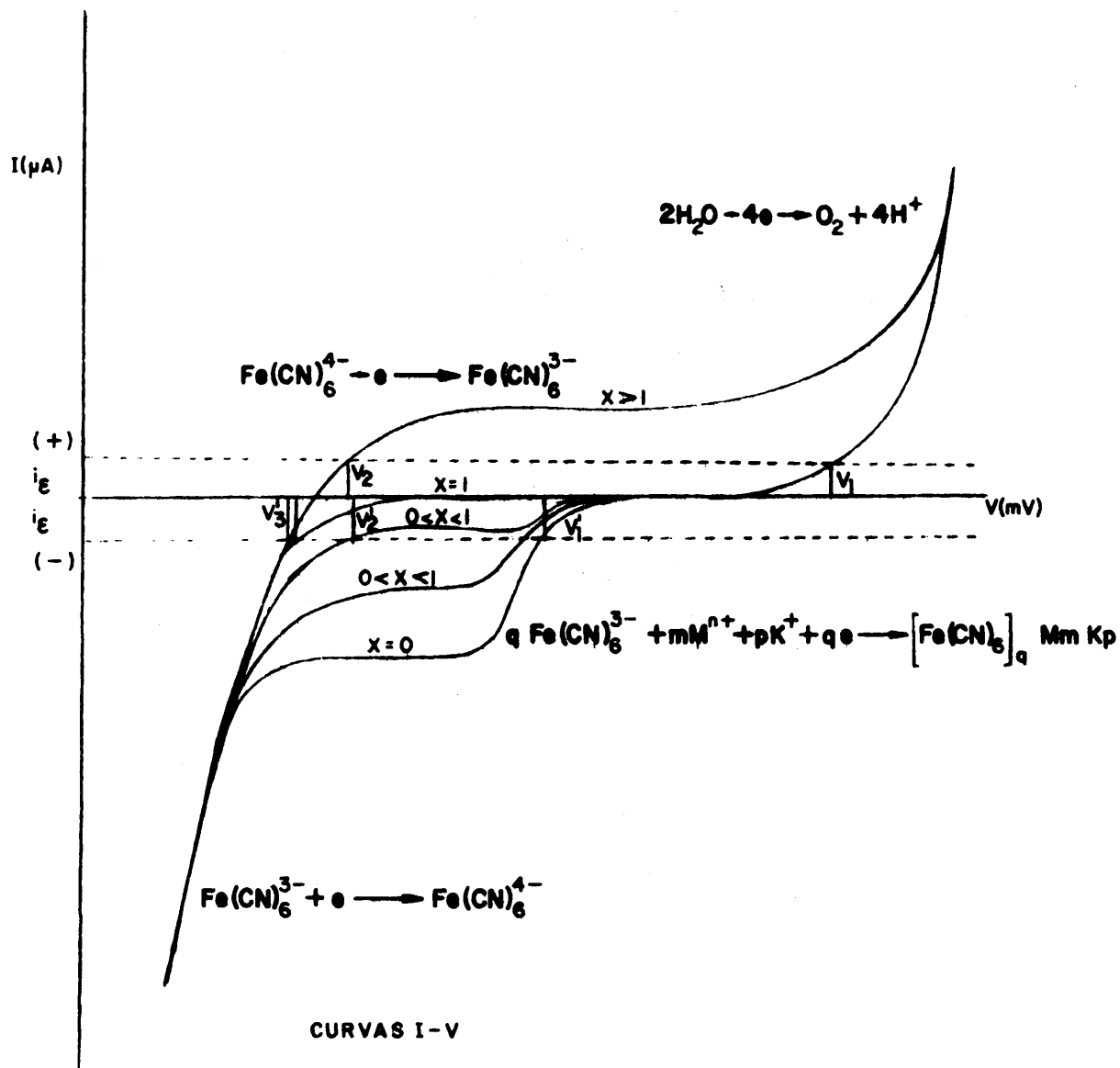
II.5.1.4.- Potenciometría a intensidad constante, no nula, con dos electrodos indicadores.-

Mediante ésta técnica se intenta la detección del punto de equivalencia de la reacción precipitométrica estudiada, con el empleo de dos electrodos indicadores de la misma naturaleza, que, merced a un dispositivo experimental adecuado, pueden actuar con diferente polaridad, de manera que las intensidades que circulan por ambos tienen el mismo valor absoluto, si bien diferentes signos.

Las curvas intensidad-potencial que sirven de base para comprender el hábito de la curva de valoración correspondiente, se extractan en la Fig.11. El electrodo que actúe como ánodo, por la misma esencia del método, se coloca a un potencial V_1' al cual la intensidad que circula por el es $(+i_E)$. El cátodo ha de situarse por tanto en V_1 , siendo $(-i_E)$ la intensidad que lo recorre. En la curva potenciométrica se obtendrá inicialmente un potencial $V_1 - V_1'$ que tendrá un valor considerable, puesto que la barrera de oxidación del agua aparece a potenciales muy oxidante.

Una vez que la reacción de valoración se ha iniciado, se produce un pequeño aumento en la diferencia de potencial conseguida, como consecuencia del desplazamiento a valores más reductores del potencial catódico.

Cuando la altura de la onda de difusión, es inferior al valor de la intensidad impuesta, se pasa a medir $V_1 - V_2'$, con lo que en la curva de valoración se obtendrá un brusco aumento en el potencial registrado. Dicho valor será máximo en el punto de equivalencia, esto



**FIG. II - POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD CONSTANTE
DOS ELECTRODOS INDICADORES**

es $V_1 - V'_3$, para luego decaer bruscamente al aparecer $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, determinándose aquí el potencial de equilibrio del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, al que pasan a situarse ambos electrodos, con lo cual la diferencia de potencial determinada, $V_2 - V'_3$, es muy pequeña apareciendo en la disolución de trabajo un sistema electroquímicamente reversible.

La representación global de la curva de valoración será como la que se muestra en la Fig. 11, en la que el punto de equivalencia queda determinado con gran facilidad por coincidir con la máxima diferencia de potencial obtenida.

Dado que a lo largo de toda la valoración los potenciales están bien definidos, lo serán también las diferencias de potencial obtenidas, consiguiéndose su estabilización muy rápidamente, lo cual tendrá gran importancia a la hora de aplicarlo en la práctica.

La influencia de la intensidad impuesta queda fundamentalmente restringida en este caso por la posibilidad de formación del ferrocianuro insoluble sobre los electrodos indicadores, en especial al que actúa como cátodo, que alteraría notablemente su naturaleza y con ello el hábito experimental obtenido. Interesa entonces el empleo de intensidades de trabajo lo más pequeñas posibles, con objeto de que dicho recubrimiento sea mínimo, sin llegar al valor de las corrientes residuales que anularían las ventajas inherentes al método.

II.5.2.- Valoraciones Amperométricas.-

Dentro del apartado correspondiente a la detección del punto de equivalencia de la valoración precipitométrica que nos ocupa, trataremos en este capítulo de las amperometrías, esto es la medida de la intensidad de corriente de electrolisis, en tanto ésta pueda ayudarnos en la resolución del problema planteado.

La intensidad de la corriente es función de las sustancias electroactivas y del potencial. En determinadas condiciones se puede deducir, después de un calibrado previo, la concentración de la sustancia electrolizada por la medida de su intensidad. Estas determinaciones suelen englobarse bajo el nombre de "polarografía" especialmente si se utiliza un electrodo de gotas de mercurio. No se ha empleado esta técnica en la presente Memoria, por lo que no se van a exponer aquí sus fundamentos, que pueden encontrarse en numerosas obras especializadas.

La medida de la intensidad nos permitirá igualmente seguir las variaciones de las concentraciones en el curso de una reacción química o electroquímica esto es, determinar el final de una valoración y con él, la masa de analito problema.

Los diversos fenómenos implicados están regidos por una ecuación del tipo $f(V, i, C) = 0$, que está perfectamente definida en un régimen de difusión estacionario y en presencia de un electrolito indiferente, que anule la posible influencia del transporte por migración. Cuando el potencial es constante, la ecuación anterior se transforma en $f(i, C) = 0$, donde C representa la concen

tracción de la sustancia electroactiva, y en estas condiciones cuando la corriente de difusión alcanza el valor límite, se cumple la ley:

$$i_{\text{Red}} = K_{\text{Red}} (\text{Red}) \quad \text{o} \quad i_{\text{Ox}} = - K_{\text{Ox}} (\text{Ox})$$

y una ligera variación en el potencial aplicado no modifica en la práctica el valor de la intensidad. La medida de la corriente en estas condiciones, es proporcional a la concentración de la sustancia electrolizada en disolución.

En resumen hay dos sistemas de reacciones a considerar en este caso: la reacción química de valoración propiamente dicha, que ha de ser cuantitativa, y que correspondería a la reacción de precipitación del catión problema como ferrocianuro, y por fin las reacciones electroquímicas en el electrodo indicador, las cuales deben efectuarse con cantidades de sustancias apenas apreciable frente a las que intervienen en la reacción química, y que equivaldría en nuestro caso a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión a determinar.

Son dos las variantes que el método amperométrico permite realizar, según se resume en el cuadro adjunto.

Tipos de Valoraciones Amperométricas

- Valoraciones amperométricas a potencial constante (un electrodo indicador y otro de referencia)
- Valoraciones amperométricas a diferencia de potencial constante (dos electrodos indicadores de igual naturaleza).

Ambos procedimientos van a ser independiente-
mente detallados, a fin de pormenorizar sus caracterís-
ticas esenciales, así como las limitaciones que el empleo
de los mismos pueda suponer.

II.5.2.1.- Amperometría a potencial constante.-

En este caso, la electrolisis se efectúa entre un electrodo indicador y un electrodo de referencia, que ha sido en todos los casos de calomelanos. El potencial del electrodo de referencia permanece constante - cualquiera que sea el valor de la corriente que fluye, después aplicamos una diferencia de potencial entre los dos electrodos adquiriendo el electrodo indicador un potencial sensiblemente constante, de manera que en cada momento nos informará de la intensidad que circule por él. Dado que en determinadas condiciones la intensidad registrada es proporcional a la concentración problema, bastaría con situar el electrodo indicador a un potencial al cual se produzca la reacción electroquímica a seguir, para que nos confirme las variaciones sufridas por la misma.

En nuestro caso, este potencial habrá de deducirse a partir de las curvas intensidad-potencial correspondientes a la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión a determinar. En la Fig. 12 se han recogido algunas curvas teóricas correspondientes a dicha reacción. En efecto, al situar al electrodo indicador a un potencial tal como E, y dado que la intensidad que circula por dicho electrodo cumple, en principio, la ley de Fick:

$$i_D = K [M^{n+}]$$

la señal obtenida en el galvanómetro correspondiente será proporcional a la concentración problema.

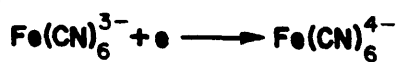
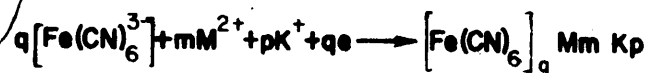
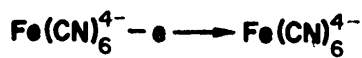
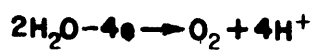
Al añadir $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la concentración del ca-

I(μA)

(+)

(-)

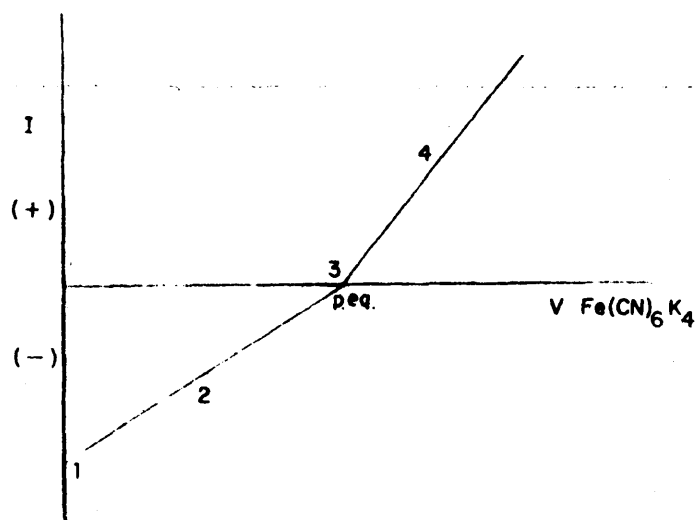
E



CURVAS I-V

1	X = 0
2	0 < X < 1
3	X = 1
4	X = 1

V(mV)



CURVA DE VALORACION

FIG.12 - AMPEROMETRIA A POTENCIAL CONSTANTE

ti3n libre en disoluci3n disminuye y con ella la altura de onda, por lo que la intensidad registrada decrecer3. Al progresar la reacci3n y alcanzar el punto de equivalencia de la misma, la intensidad se anula pr3cticamente. Al continuar la adici3n de reactivo titulante, aparece en oxidaci3n una onda de altura proporcional a una concentraci3n en disoluci3n, con lo que la intensidad medida cambia de signo, creciendo en magnitud a medida que lo hace el exceso a3adido.

La intersecci3n por extrapolaci3n de ambas l3neas, nos determinar3 con exactitud el punto de equivalencia. Las pendientes de ambas rectas no tienen porqu3 coincidir, puesto que son funci3n de D_0 , esto es de la constante de difusi3n de la sustancia considerada, la - cual permanece en el mismo orden de magnitud, en una gran mayoria de sustancias siendo nuestro caso de $0,90 \times 10^{-5}$ y $0,65 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2/\text{seg.}$ para el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ respectivamente.

En la Fig. 12 se resume tambi3n la curva de valoraci3n amperom3trica, en forma de "L invertida", en la que se han representado cada uno de los puntos caracter3sticos ya mencionados en las curvas voltamperom3tricas correspondientes.

La sensibilidad del m3todo vendr3 limitada por la existencia de la corriente residual, mientras que la precisi3n suele estar afectada por la medida volum3trica, por lo que este m3todo de detecci3n del punto final parece bastante adecuado. Las dificultades surgir3n, ante el posible recubrimiento del electr3do indicador de una pel3cula adherente de ferrocianuro insoluble, que alterar3 profundamente la naturaleza del mismo y con ello todos

los razonamientos teóricos anteriores.

Dado que la formación de este depósito es inevitable, ya que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión metálico se realiza sobre dicho electrodo, se ha de procurar trabajar en unas condiciones en que la película adherida presente unas características favorablemente conductoras, así como reproducibilidad en su estructura, todo lo cual mejorará y harán más precisos los resultados experimentales logrados.

Todas las normas de aplicación general en volumetrías, tienen para este tipo de amperometría una gran importancia, a efectos de conseguir la mayor reproducibilidad de la misma, así como para minimizar el tiempo necesario para llevarla a cabo. Así, la posición relativa a la pared de la célula de valoración, tiene repercusión sobre el resultado final. Ambos electrodos deben estar lo más próximos posibles a fin de evitar fluctuaciones erráticas de los potenciales. El sentido de rotación del líquido en la célula la ha de ser tal, que la agitación conduzca al reactivo titulante en dirección del electrodo indicador, evitando siempre el fenómeno de cavitación (distribución del líquido según un cono invertido) que no es eficaz para la eficiencia de la mezcla ni para la consecución del régimen estacionario.

La bureta no debe colocarse cerca del electrodo indicador ya que deformaría la curva de valoración - al producir una anticipación del punto final, puesto que la concentración que mediría sería comparable a la que se obtendría en un estado ulterior de la valoración, ha de procurarse colocar el electrodo indicador en una zona en que la solución sea lo más homogénea posible.

II.5.2.2.- Amperometría a diferencia de potencial constante.-

Es este sin duda el método de valoración amperométrica más ampliamente utilizado, según se deduce del elevado número de referencias bibliográficas que sobre el mismo pueden encontrarse.

Esta valoración amperométrica que nosotros - hemos denominado a diferencia de potencial constante ó valoración amperométrica con dos electrodos indicadores, recibe otras denominaciones tales como biamperometrías (123), polarovoltia (124), y voltamperometría (125), si bien suele ser descrita bajo el nombre del método del punto muerto o "Dead stop end point" con el que fué fau-tizado en 1925 por Van Name (126), que alude al hecho ex-perimental de que en el punto de equivalencia, la inten-sidad se anula prácticamente en todos los casos, por lo que bastaría el empleo de un galvanómetro sensible que indicase el momento en que $i = 0$, para conseguir una de-tección rápida del mismo.

En este caso, los dos electrodos indicadores son introducidos en la disolución a electrolizar, apli-cándose entre ellos una diferencia de potencial ΔE , que permanecerá constante a lo largo de toda la valoración, con la ayuda de un montaje eléctrico adecuado según se describirá con detalle en el apartado experimental corres-pondiente.

A ambos electrodos corresponden curvas $i = f(V)$ que dependen de la naturaleza y superficie de cada uno - de ellos. Si los electrodos empleados son de la misma na-turaleza, y se someten a un tratamiento previo a fin de

lograr que el estado de sus superficies sean análogas, las curvas voltamperométricas que se obtendrían serían rápidamente coincidentes, con lo cual, la predicción de las variaciones de las intensidades registradas en el curso de la valoración sería fácilmente llevada a cabo.

La característica del circuito eléctrico utilizado, impone que por ambos electrodos circule la misma intensidad de corriente, si bien éstos actuarán con diferente polaridad, todo lo cual nos ayudará a su ubicación exacta sobre las curvas intensidad-potencial correspondientes. En la Fig. 13 se ha recogido la evolución relativa de estos electrodos indicadores en varias fases de la valoración global. En un principio su colocación dependerá de la ΔE impuesta. Cuando ésta es pequeña, han de situarse entre los potenciales de aparición de la barrera de oxidación del agua y la onda de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de catión, con lo que las intensidades registradas corresponderán a las corrientes residuales, por lo que su valor absoluto será prácticamente nulo (curva 1).

A medida que progresa la reacción de valoración (curva 2), esta intensidad permanece constante, ya que se continúan midiendo intensidades del orden de las residuales hasta llegar al punto de equivalencia (curva 3). Solo cuando éste se ha superado, aparece en la zona de intensidades anódicas la correspondiente oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, (curva 4), por lo que los electrodos han de trasladarse a lo largo del eje de potencia les para conservar la paridad de la corriente que circula por ellos, detectándose un brusco aumento en la intensidad registrada por el galvanómetro, que continuará cre

ciendo a medida que lo haga la concentración de exceso de reactivo valorante, siguiendo en principio la ley de Fick.

El punto de corte de la extrapolación de ambas líneas, determinará con precisión el punto de equivalencia de esta reacción. La representación de las intensidades logradas en función del volumen de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ añadido, mostrará un hábito semejante al representado en la Fig. 13, no teniendo por qué ser nula la intensidad obtenida en el punto de equivalencia, si los instrumentos de medida empleados tienen la sensibilidad suficiente - para detectar corrientes residuales.

Solo cuando la ΔE establecida entre los electrodos fuese superior a la comprendida entre la barrera de oxidación del medio y la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de catión, las intensidades registradas inicialmente tendrían un valor apreciable, con lo que la curva de valoración presentará el hábito clásico de "V", por lo que se acercaría más al exigible por el método del "dead stop", que en principio parece que detecta más fácilmente el punto de equivalencia.

Se entenderá en todo caso la conveniencia de emplear ΔE pequeños, en evitación del fenómeno ya descrito del depósito de ferrocianuro insoluble sobre los electrodos al circular por ellos una corriente (particularmente la catódica), por lo que interesa que esta sea de pequeña magnitud. Hemos de llegar a un compromiso entre la magnitud del incremento de la intensidad registrada antes y después del punto de equivalencia (proporcional a ΔE), y la posible pasivación de los electrodos, para conseguir una detección fácil de dicho punto y que a la vez sea reproducible.

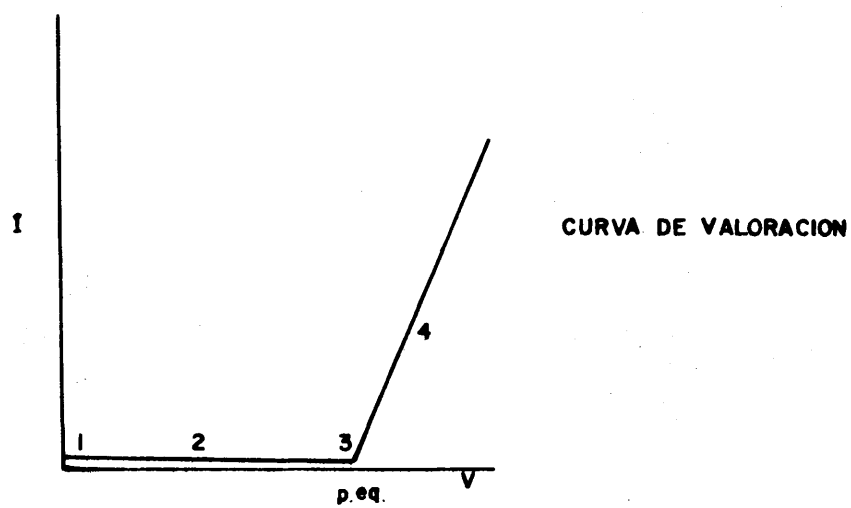
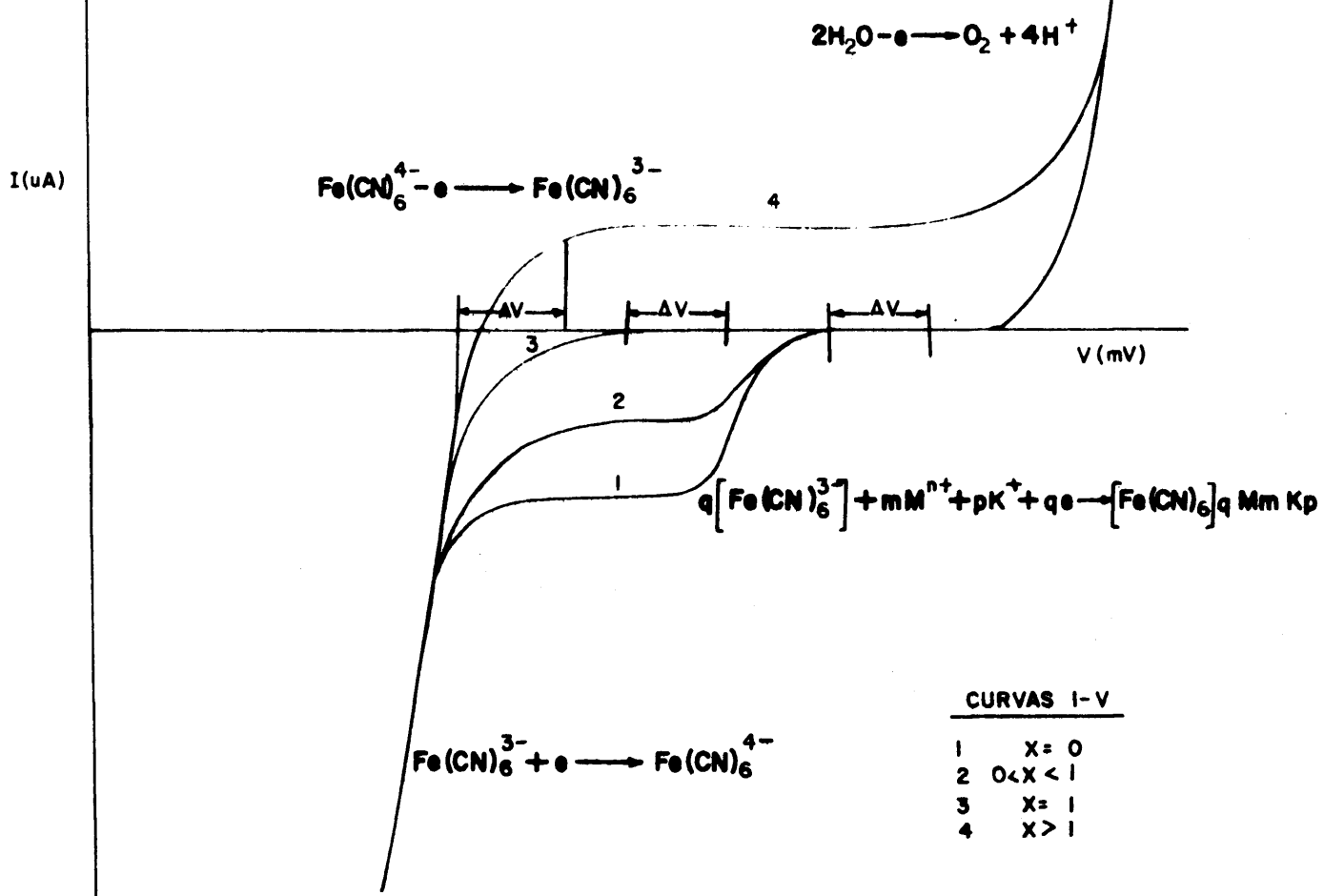


FIG.13 - AMPEROMETRIA A DIFERENCIA DE POTENCIAL CONSTANTE

II.5.3.- Valoraciones a resistencia constante.

Según se desprende de lo anteriormente descrito, las valoraciones instrumentales electroanalíticas se llevan a cabo bien a pequeñas resistencias, lo cual implica un potencial o una diferencia de potencial constante (amperometrías), o bien a grandes resistencias, lo cual implica una intensidad nula o muy pequeña (potenciometrías). Conviene pues, estudiar aquellas técnicas instrumentales en que la resistencia del circuito empleado esté comprendida entre los valores nulos y prácticamente infinitos, esto es un tipo de valoraciones intermedias - entre las ya estudiadas y que englobaremos bajo el nombre de valoraciones voltamperométricas a resistencia constante.

Supongamos un circuito como el de la Fig. 14. La fuerza electromotriz tiene el sentido de negativo a positivo dentro de la pila, así como entre los electrodos, por lo que entre estos establece una fuerza contraelectromotriz, .

La ecuación de este circuito sería:

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}' = i (R_1 + R_2 + R_3 + R_4) \quad \text{esto es}$$

$\mathcal{E} - \mathcal{E}' = i R$; siendo R la resistencia total
Si consideramos que $\mathcal{E} = V$ (tensión suministrada por la fuente de alimentación) y que $\mathcal{E} = E_A - E_C = \Delta E$, esto es la diferencia de potencial entre los electrodos:

$$V - (E_A - E_C) = iR \quad (1)$$

que es la expresión de la ley de Ohm aplicada a ese conjunto.

En dicho montaje R se mantiene constante, $E_A - E_C$

e i varia en el curso de la valoración. Cuando el valor de R es pequeño, la $E_A - E_C$ apenas cambia, por lo que estaremos en el caso ideal ya considerado, de las amperometrías. Por el contrario; si R y V son grandes, la intensidad puede considerarse constante, siendo ΔE la variable, con lo que se obtendrían las valoraciones potenciométricas. Trataremos de un modo general de las valoraciones a resistencia constante, con el fin de dar una idea de la función de esta resistencia en dichas valoraciones.

Es necesario considerar que en la célula de electrolisis, la relación que traduce los fenómenos es del tipo:

$$f(i, E_A - E_C, C) = 0 \quad (2)$$

Las dos relaciones (1) y (2) contienen tres variables, i, $E_A - E_C$ y C, las cuales permiten deducir la curva de valoración, ya sea amperométrica $i=f(C)$ o potenciométrica, $E_A - E_C = f(C)$.

Vamos a considerar dos casos: 1º un electrodo indicador y otro de referencia y 2º, cuando los dos electrodos son indicadores.

1º.- Valoraciones voltamperométricas a resistencia constante empleando un solo electrodo indicador.

Supongamos que sea el cátodo el que actúe como electrodo de referencia. La ley de Ohm queda entonces de la forma:

$$V - (E_A - E_C) = iR, \quad V \mp E_C = E_1 \quad \text{luego}$$

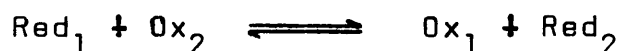
$$E_1 - E_A = iR \quad \text{esto es } i = \frac{E_1}{R} - \frac{1}{R} E_A \quad (3)$$

pudiendo representar i en función de E_A según una recta de pendiente $-\frac{1}{R}$, como se observa en la Fig. 15. La relación que tiene en cuenta los fenómenos electroquímicos estudiados es la curva intensidad potencial correspondiente, es decir $i = f(E)$, que como se aprecia tiene diferente hábito según la concentración de la especie electroactiva responsable del intercambio electrónico.

Tanto la intensidad i como E_A , varían a lo largo de la valoración según la recta de pendiente $-\frac{1}{R}$.

Si los fenómenos estuviesen registrados por una recta de pendiente infinita ($R=0$), el potencial permanecerá constante, no así la intensidad, tratándose por lo tanto de una valoración amperométrica. En cambio si la pendiente fuese 0 es decir $R = \infty$, los fenómenos estarían representados por una recta perpendicular al eje de intensidades, y que se confundiría con el eje de potenciales si $R = \infty$ o con una recta paralela al mismo si $R < \infty$, variando solamente los potenciales, por lo que la valoración será una potenciometría (a intensidad nula si $R = \infty$ ó a intensidad no nula y muy pequeña si R es grande). Como puede apreciarse en la Fig. 15, la proyección de los puntos de intersección de la recta $V_A = V_1 - iR$ (3) y las curvas $i = f(V)$ sobre el eje de potenciales representan una curva potenciométrica y sobre el eje de intensidades una curva amperométrica, es decir $V = f(C)$ e $i = f(C)$ respectivamente.

Para estudiar la influencia de R sobre la forma de curva de valoración de una reacción del tipo:



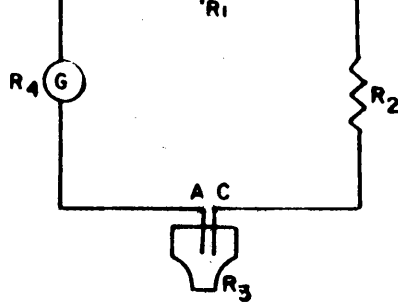


FIG.14- ESQUEMA DEL CIRCUITO DE ELECTROLISIS

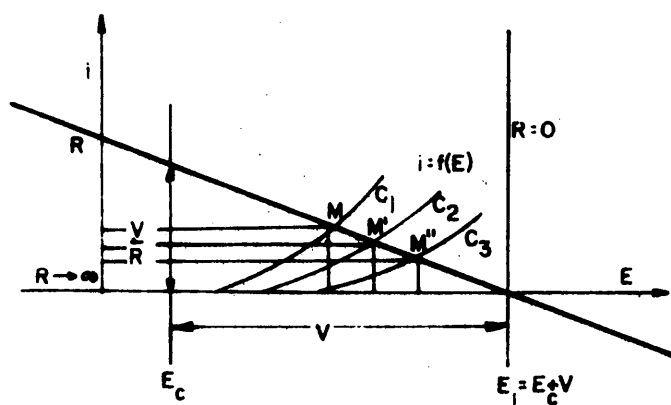


FIG.15-CURVA DE VALORACION A RESISTENCIA CONSTANTE UN ELECTRODO INDICADOR

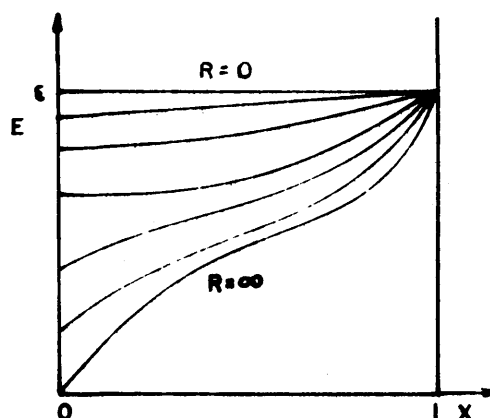
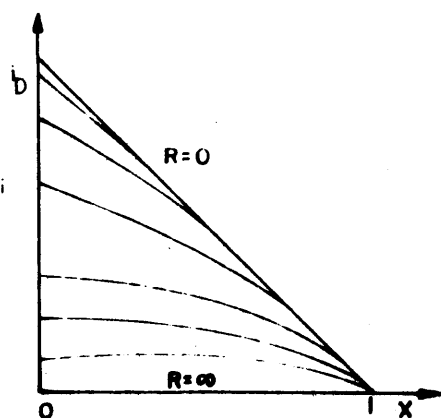


FIG.16- DEFORMACION DE LAS CURVAS DE VALORACION AMPEROMETRICAS Y POTENCIOMETRICAS

hemos de relacionar la fracción de reactivo añadido, x , con las intensidades y potenciales determinados experimentalmente. Si consideramos que la concentración inicial de Red_1 , es C_0 , cuando se hayan añadido xC_0 de Ox_2 , tenemos

$$[\text{Red}_1] = C_0(1-x); [\text{Ox}_1] = xC_0 \text{ y } [\text{Red}_2] = xC_0$$

La ecuación del sistema será pues:

$$E_A = E_0^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{i - i_{\text{Ox}}}{i_{\text{Red}} - i} \quad (4)$$

donde i_{Ox} e i_{Red} son las corrientes de difusión de las especies Ox y Red :

$$i_{\text{Ox}} = -K_D [\text{Ox}_1]; \quad i_{\text{Red}} = K_D [\text{Red}_1]$$

Puede escribirse tambien:

$$i_{\text{Ox}} = -K_D xC_0; \quad i_{\text{Red}} = K_D C_0(1-x)$$

Eliminando E_A entre (3) y (4) se llega a una expresión del tipo:

$$x = \frac{e^{-\frac{nF}{RT} (E_1 - E_0^\circ - iR)}}{i + e^{\frac{nF}{RT} (E_1 - E_0^\circ - iR)}} - \frac{i}{i_D} = F_1(1) - F_2(i) \quad (5)$$

que correspondería a una curva amperométrica.

En cambio si eliminamos i entre ambas ecuaciones se llega a una expresión del tipo:

$$x = \frac{e^{-\frac{nF}{RT}(E_A - E_0^0)}}{1 + e^{-\frac{nF}{RT}(E_A - E_0^0)}} - \frac{E_1 - E_A}{R i_D} = F_1(E) - F_2(E) \quad (6)$$

que correspondería a una curva potenciométrica.

En ambas expresiones $i_D = K_D C_0$, esto es la corriente límite de difusión del Red inicial.

Estas expresiones se pueden particularizar para determinados casos límites; así, cuando R es muy pequeña, la ecuación (3) muestra que E_A permanece prácticamente constante, con lo que (5) se transforma en:

$$x = \text{constante} - \frac{i}{i_D} \quad (7)$$

y si E_1 tiene un valor al que se detecta la corriente de difusión de la especie electroactiva ($E_1 \gg E_0$), se obtendría una expresión del tipo:

$$x = 1 - \frac{i}{i_D} \quad \text{es decir } i = i_D (1 - x)$$

llegando así a la curva de valoración amperométrica clásica.

Cuando R es muy grande y V pequeño, la i permanecerá pequeña durante toda la valoración por lo que en (6) el segundo miembro se hace prácticamente despreciable y la ecuación de la curva potenciométrica toma la forma (potenciometría a intensidad nula) siguiente:

$$E_A = E_o^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{x}{1-x}$$

Cuando R y V son muy grandes, i permanece prácticamente constante a lo largo de la valoración, es decir $i_o \approx \frac{V}{R}$. La ecuación potenciométrica (potenciometría a intensidad impuesta) es ahora:

$$E = E_o^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{x - \frac{i_o}{i_D}}{1 - (x - \frac{i_o}{i_D})}$$

Consideramos ahora el caso más general, en que V no sea muy grande. Las deformaciones de las curvas amperométricas y potenciométricas, cuando R varía desde 0 a infinito, se deducirán a partir de (5) y (6).

La ecuación general es siempre de la forma:

$$x = F_1 (E \text{ ó } i) - F_2 (E \text{ ó } i)$$

Las curvas de valoración conservaran un hábito bilogarítmico cuando $F_1 \gg F_2$, es decir R es grande. Al contrario, dichas curvas serán prácticamente lineales cuando $F_1 \ll F_2$ o sea, si el valor de R es pequeño.

Por ello cuando R crece desde 0 a infinito, las curvas pasan progresivamente de la forma lineal a la bilogarítmica, siendo la marcha de esta deformación la representada en la Fig. 16.

Podemos concluir que para una valoración potenciométrica se debe elegir siempre una resistencia muy grande, y lo contrario para un a amperometría.

2º.- Valoraciones voltamperométricas a resistencia constante empleando dos electrodos indicadores.-

Supongamos que sobre dichos electrodos, las curvas intensidad-potencial obtenidas son las representadas en la Fig. 20. Aplicando la ley de Ohm se deducirá:

$$V' = \Delta E + iR, \quad V' = E_A - E_C + iR \quad (1)$$

en este mismo diagrama, se ha representado la anterior expresión por un paralelogramo ADBD, según el cual

$$\overline{AB} = V \text{ y } \overline{OO'} = \Delta E$$

ya que es necesario aplicar una fuerza electromotriz superior a ΔE para que la intensidad que circule por el circuito no sea nula.

Por simple construcción gráfica:

$\overline{AB} = \overline{OO'} + 2 \overline{OA}$, que según la expresión (1), conduce a una función del tipo

$$\overline{AB} = \overline{OO'} + 2 \overline{OA}, \text{ que según la expresión } (1),$$

conduce a una función del tipo

$$\overline{AB} = \Delta E + iR, \text{ esto es } 2 \overline{OA} = iR, \text{ con lo que}$$

$$\Delta E = V' - 2 \overline{OA} = V' - iR$$

Como vemos la ecuación del circuito, puede ser representado por el anterior paralelogramo, cuya diagonal tiene por longitud la tensión aplicada y cuyos lados tienen por pendiente $-\frac{2}{R}$, siendo las intensidades anódicas y catódicas iguales y de signo contrario.

Cuando $R = 0$, $\Delta E = V$, y dicha construcción

se reduce notablemente, y la medida sería amperométrica. Si por el contrario R es infinita, ΔE es igual a la diferencia de potencial entre los electrodos para $i = 0$, según recoge la Fig. 17. Otro caso límite lo constituiría aquel, en que $V = 0$, esto es, no hay tensión aplicada entre los electrodos, con lo cual el paralelogramo - queda reducido a una recta de pendiente $-2/R$. Este esquema correspondería al funcionamiento de la célula como pila galvánica, para lo cual es necesario una disposición favorable de las curvas intensidad-potencial en los dos electrodos.

En el caso más general, las curvas de valoración amperométricas y potenciométricas, han de conseguirse como anteriormente lo hicimos, a partir de la relación que evalúa los fenómenos electroquímicos entre los electrodos, es decir:

$$f(i, \Delta E, x) = 0$$

De la eliminación de ΔE entre dicha ecuación y la ley de Ohm (1), se obtendrán las curvas de valoración amperométricas. Si se eliminase la i , se obtendrán análogamente las curvas potenciométricas.

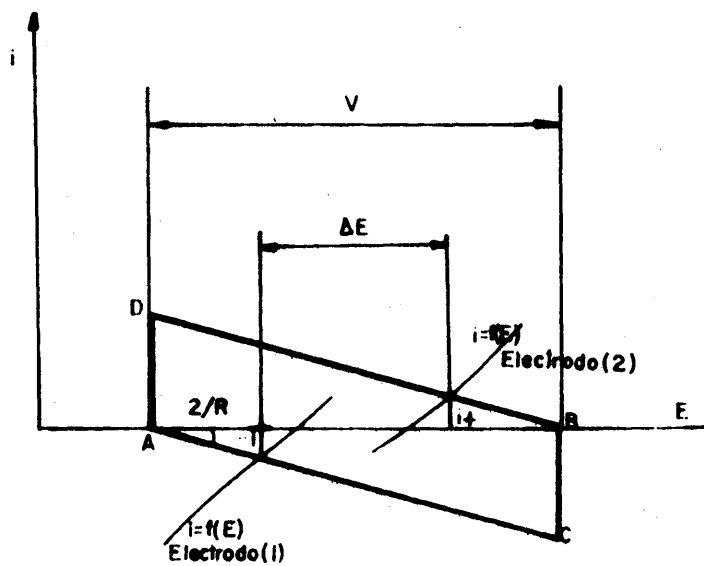
Si a lo largo de la valoración tanto i como ΔE son pequeñas, puede admitirse que:

$$\frac{i}{\Delta E} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{i=0}$$

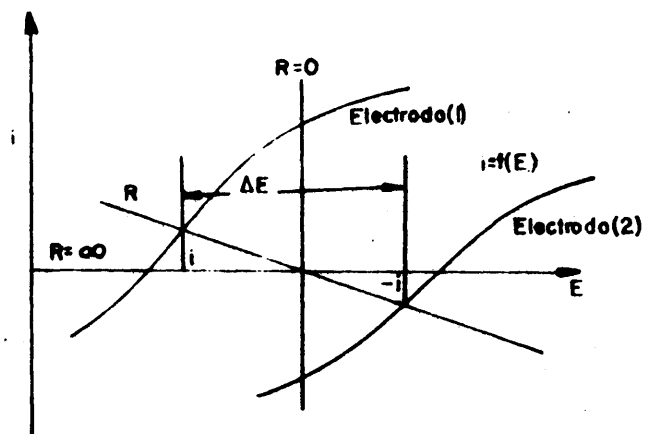
Llevando a cabo un estudio de la anterior expresión, para la reacción electroquímica general:



se llega a una expresión del tipo:



CONSTRUCCION GRAFICA REPRESENTANDO LA MEDIDA



REPRESENTACION GRAFICA DE LA MEDIDA

FIG.17 -VALORACIONES A RESISTENCIA CONSTANTE CON DOS ELECTRODOS INDICADORES

$$\left(-\frac{di}{dt} \right)_{i=0} = K_D \frac{RT}{nF} C_0 x (1-x) \quad (8)$$

que puede escribirse de la forma:

$$-\frac{i}{\Delta E} = f(x)$$

que convenientemente combinada con (1) conduce a expresiones como las siguientes:

$$\text{- Amperometría} \quad i = \frac{V \cdot f(x)}{1 + R \cdot f(x)} \quad (9)$$

$$\text{-Potenciometría} \quad E = \frac{V}{1 + R \cdot f(x)} \quad (10)$$

En aquellos casos límites en que R sea muy pequeña, según (9) ΔE permanece prácticamente constante es decir:

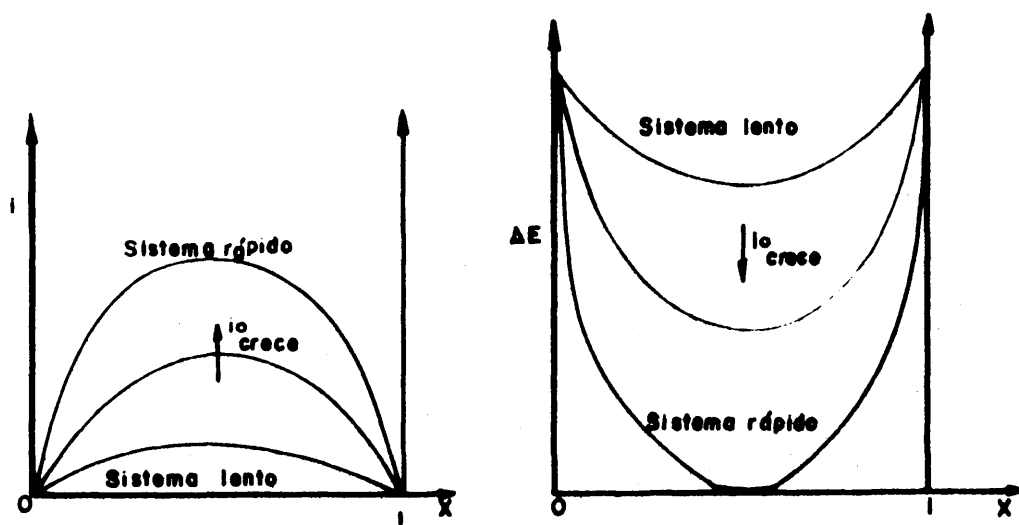
$$\Delta E = V \quad \text{luego} \quad i = V \cdot f(x)$$

obteniéndose las curvas voltamperométricas a potencial constante representadas en la Fig. 18, donde se aprecia la influencia de la corriente de intercambio del sistema i_0 , cuyo valor es:

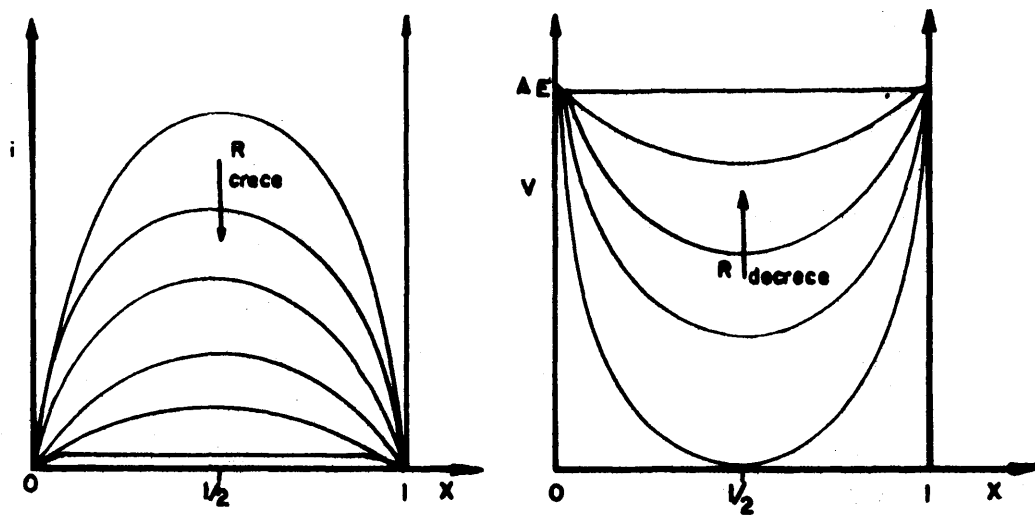
$$i_0 = n F S K_0$$

que es función de K_0 o constante de la velocidad standard de intercambio electrónico.

Si por el contrario, R es muy grande, de la expresión (9), cabe deducir que $i = \frac{V}{R}$, es sensiblemente



INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DEL SISTEMA REDOX



DEFORMACION DE LA CURVA DE VALORACION AL VARIAR LA RESISTENCIA

FIG.18 - VALORACIONES AMPEROMETRICAS Y POTENCIOMETRICAS A RESISTENCIA CONSTANTE

te constante puesto que V debe ser también apreciable para que i no sea muy pequeña. De la ecuación (10) se desprende que $\Delta E = \frac{V}{R \cdot f(x)}$, obteniéndose las curvas po-

tenciométricas de la Fig. 18. En el caso de aplicar valores intermedios a R , su influencia queda resumida en la Fig. 18. Así, si R aumenta la curva amperométrica se aplanan, de manera que para un valor de $x = 0,5$ es una recta paralela al eje de abscisas y de valor V/R , mientras que si $x \rightarrow 1$, la corriente tiende hacia 0. Cuando R disminuye la curva potenciométrica se aplanan. En todos los casos $\Delta E \rightarrow V$ si $x \rightarrow 1$.

Las mismas conclusiones expuestas anteriormente son válidas aquí también. Esto es, si se ha de aplicar un método potenciométrico debe tomarse un valor de R elevado y lo contrario si el método es amperométrico.

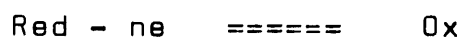
Debe estudiarse para cada sistema la influencia de la resistencia intercalada sobre el hábito de valoración, ya que en función de las corrientes residuales características, puede mejorarse dicho hábito para valores particulares de la resistencia de trabajo.

II.6.- POSIBILIDAD DE LLEVAR A CABO LA DETERMINACION
DE LOS DIVERSOS CATIONES CULOMBIMETRICAMENTE.

II.6.- Posibilidad de llevar a cabo la determinación de los diversos cationes culombimétricamente.

Es sin duda la culombimetría el método electroquímico cuantitativo de análisis de más amplio desarrollo y aplicación. En nuestro caso, su utilización viene facilitada por el hecho de conocerse las diferentes reacciones electroquímicas implicadas, por lo que midiendo la cantidad de electricidad puesta en juego, se podrá determinar con facilidad la masa de problema presente.

En esencia, la culombimetría aplicada a una reacción electroquímica tal como



estribaría en realizar dicha medida basándonos en la equivalencia establecida por Faraday, según la cual, 96493 - culombios equivalen a $1/n$ moles (ó ión-gramo) de Red consumido, o $1/n$ moles (ó ión-gramo) de Ox producido.

Para ello, es necesario que la cantidad de electricidad medida corresponda únicamente a la reacción electroquímica estudiada, sin intervención alguna de otras reacciones parásitas. Esto es, que todos los electrones implicados en las distintas reacciones se consuman, en nuestro caso, en precipitar cuantitativamente los cationes estudiados como ferrocianuros. Ello quiere decir que el rendimiento de la corriente debe ser del 100%, dentro de la rigurosidad con que esto puede lograrse, por la existencia de la corriente residual en lo que respecta a su origen faradáico.

La culombimetría se puede dividir en dos clases o modalidades:

- a) Culombimetría directa
- b) Culombimetría indirecta ó valoraciones culombimétricas.

La culombimetría directa se basa en la medida de la cantidad de electricidad implicada directamente en la reacción electroquímica de determinación de las sustancias. Por el contrario, la culombimetría indirecta se basa en la medida de la cantidad de electricidad puesta en juego cuando se produce electroquímicamente la cantidad justa de reactivo que reacciona químicamente con la sustancia a determinar, por esta razón, se llama también valoración culombimétrica.

La deducción de las condiciones óptimas para llevar a cabo ambos tipos de culombimetrías, así como - la resolución del problema de la selectividad de la reacción electroquímica es posible efectuarlo mediante el estudio cuidadoso de las curvas intensidad-potencial, correspondientes al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia del catión a determinar.

II.6.1.- Culombimetría directa (a potencial controlado)

La posibilidad de aplicación de esta técnica a la determinación cuantitativa de cationes como $U(VI)$, $Zr(IV)$ y $Th(IV)$ capaces de formar ferrocianuros insolubles, ha de estudiarse, como habitualmente venimos haciendo, a partir de las curvas intensidad-potencial correspondientes.

En efecto, a partir de dichas curvas, Fig.19 se observa que basta con llevar el potencial del electrodo de trabajo a un valor al que se produzca la corriente límite de difusión de la especie a determinar, para que la intensidad que circule por él, decrezca a medida que la valoración progrese, para hacerse prácticamente nula al finalizar la misma.

El electrodo debe de ser de gran superficie para que la electrolisis no se prolongue innecesariamente. El rendimiento de la corriente ha de ser como en el caso anterior del 100%, con la influencia ya mencionada de la corriente residual.

Para llevar a cabo este método, son tres las cuestiones previas a tener en cuenta:

- Imponer y mantener constante el valor del potencial del electrodo.
- Poner de manifiesto el final de la reacción electroquímica.
- Determinar de un modo preciso la cantidad de electricidad puesta en juego.

El primer problema considerado, se resuelve con la aplicación de un montaje potencioestático clásico, con

tres electrodos, según se describirá en el correspondiente apartado experimental. La elección de dicho potencial se hará después del correspondiente estudio de las curvas voltamperométricas, buscando en todo caso la corriente - límite de difusión correspondiente a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión a determinar.

El evidenciar el final de la reacción es sin duda una de las mayores dificultades que implica la puesta a punto de esta técnica, debido a la influencia de la corriente residual en las proximidades de dicho punto. Para soslayar este problema, es aconsejable la aplicación del siguiente modo operatorio:

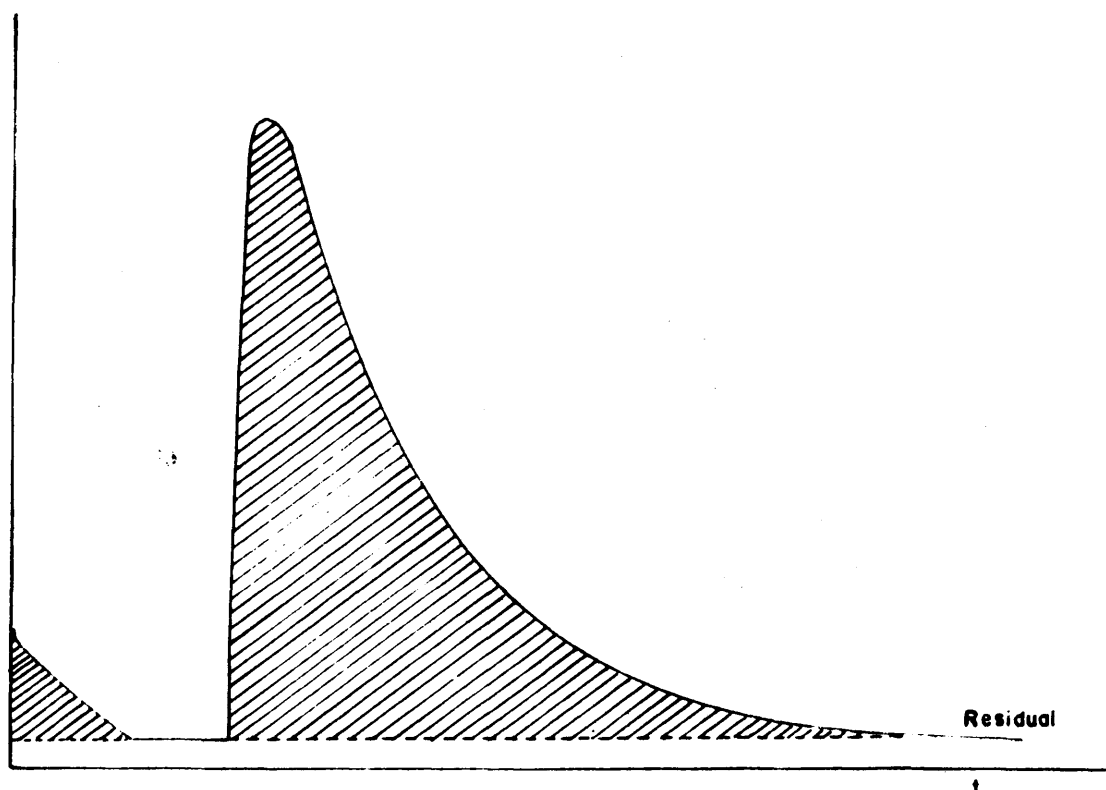
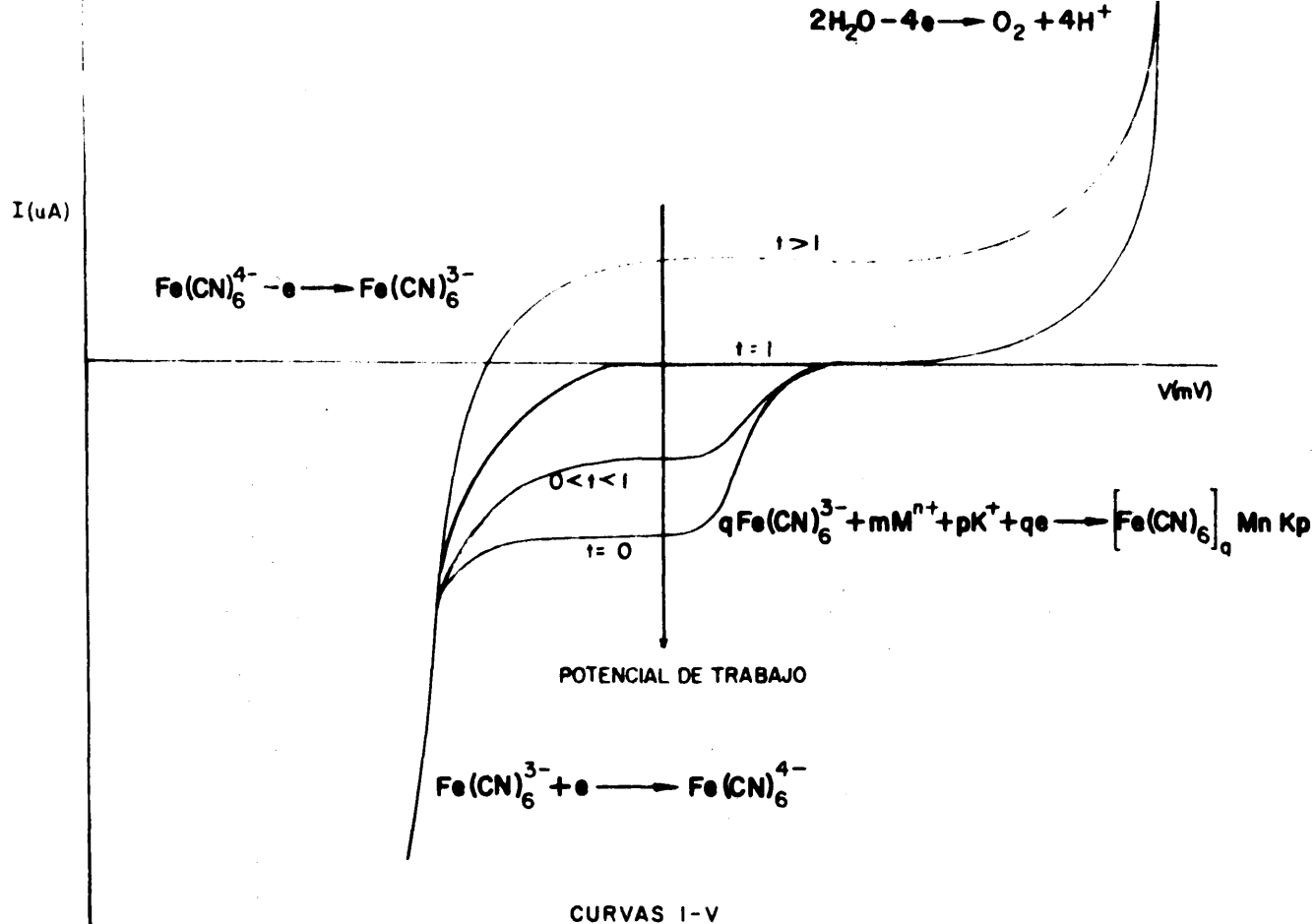
Se aplica al electrodo de trabajo el potencial correspondiente, manteniendo en la célula todos los componentes de la solución a electrolizar, a excepción del catión a determinar. Se espera que la corriente de electrolisis alcance un valor constante y se añade a continuación, en un pequeño volumen, el catión problema.

Se aprecia entonces un brusco aumento en la corriente obtenida, que después de pasar por un máximo decrece exponencialmente hasta llegar al valor de la corriente residual anteriormente registrada, en cuyo momento se considera concluida la determinación. En la Fig. 19 se resume este hábito característico $i = f(t)$ que ayudará a comprender lo anteriormente expuesto.

El tiempo necesario, t , para llevar a cabo la electrolisis viene dado por la expresión:

$$t = 6,9 \frac{V\delta}{SD}$$

siendo V el volumen de la solución a electrolizar y S la



VARIACION DE LA CORRIENTE DE ELECTROLISIS EN FUNCION
DEL TIEMPO

FIG. 19 - CULOMBIMETRIA DIRECTA (A POTENCIAL CONTROLADO)

superficie del electrodo. D es el coeficiente de difusión de la especie a determinar y δ el espesor de la capa de difusión. A fin de conseguir hacer mínimo este periodo, necesario para que la corriente de electrolisis se haga el 0,1% de la inicial, considerado clásicamente el final de la valoración, interesa trabajar en unas condiciones experimentales en que la relación V/S sea asimismo mínima esto es, con el empleo de un macroelectrodo de trabajo y el menor volumen de disolución que permite el correcto funcionamiento del montaje experimental.

Interesará también someter dicha disolución a la mayor agitación mecánica posible, con objeto de minimizar el valor de δ .

Una vez puesto de relieve el final de la reacción electroquímica, la cantidad de electricidad empleada en su consecución se ha de calcular por integración de la superficie limitada por la curva $i = f(t)$, según la expresión:

$$Q = \int_0^t i \, dt$$

Esta superficie puede medirse con la ayuda de un planímetro, o bien pesándola después de recortada, que ha sido el procedimiento aquí seguido. Para ello es necesario establecer previamente una relación culombios-mg para la carta registradora, en función de la sensibilidad con que la curva de valoración coulombimétrica fué obtenida, así como de la velocidad de dicho registro. De esta manera, es fácil de relacionar el área obtenida (peso) con los culombios equivalentes y con ello determinar de un modo absoluto la masa de catión problema.

Como en todos los demás métodos electroquímicos

de análisis, la sensibilidad viene limitada por la existencia de la corriente residual, y la precisión por la reproducibilidad de la misma, si bien ambos parámetros se mejoran en parte con el procedimiento anteriormente descrito de localización del punto final de la reacción electroquímica, y posterior pesada del área, ya que de esta manera puede restarse perfectamente la cantidad de electricidad correspondiente a las residuales, operación que no es posible hacer mediante los coulombímetros eléctricos, químicos, o electrónicos.

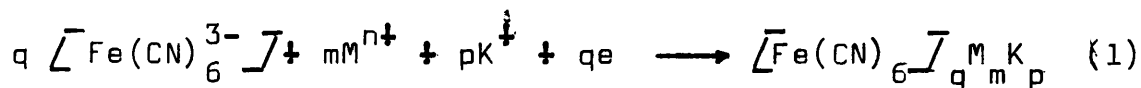
De todas formas la coulombimetría a potencial controlado, puede ser considerada como el más preciso de los métodos electroquímicos.

II.6.2.- Culombometría indirecta (a intensidad impuesta)

Siendo constante la intensidad impuesta al electrodo de trabajo y perfectamente conocida, el problema - se reducirá simplemente a una medida del tiempo necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

Podemos establecer por tanto una analogía muy clara entre las valoraciones volumétricas y culombimétricas. La medida del volumen del reactivo, es reemplazada por - la medida del tiempo. La homogeneidad de la solución de valoración y su estabilidad en función del tiempo, equivaldría a la constancia del valor de la intensidad. El reactivo de la solución es sustituido aquí por el conocimiento preciso del valor de la intensidad utilizada. Desde un punto de vista práctico, la manipulación del - interruptor colocado en el circuito de electrolisis correspondería a la llave de la bureta utilizada en volumetría.

En cualquier caso, se comprende la absoluta - necesidad de una elección cuidadosa de la intensidad de trabajo, cuyo valor más adecuado es posible deducir de las curvas intensidad-potencial del sistema estudiado, y que se muestran en la Fig. 20. La intensidad impuesta I , que equivaldría a $I_1 + I_2$, cumple todos los requisitos - impuestos que tendría lugar sería:



consumiéndose q electrones por cada m iones metálicos - precipitados. Para algunos de ellos $p = 0$.

Mediante I_2 , la reacción que tendría lugar sería:

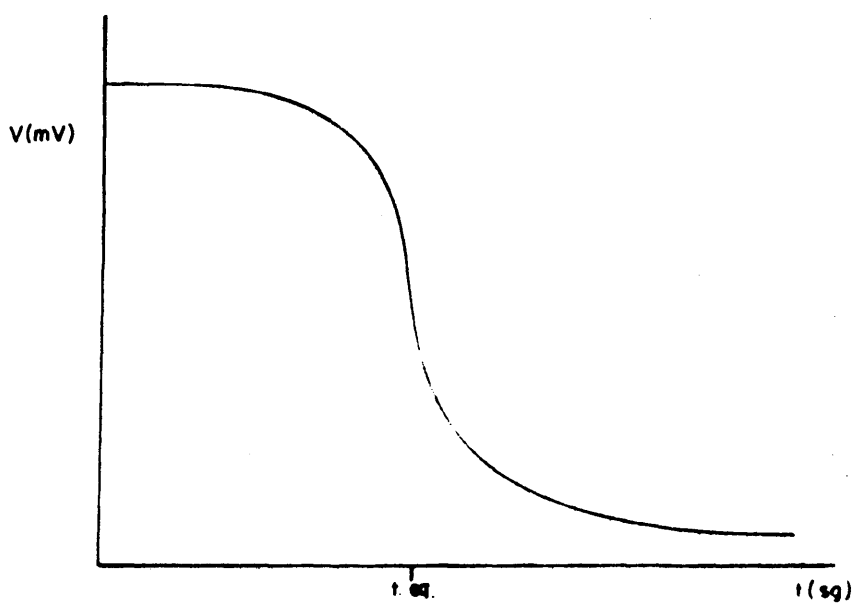
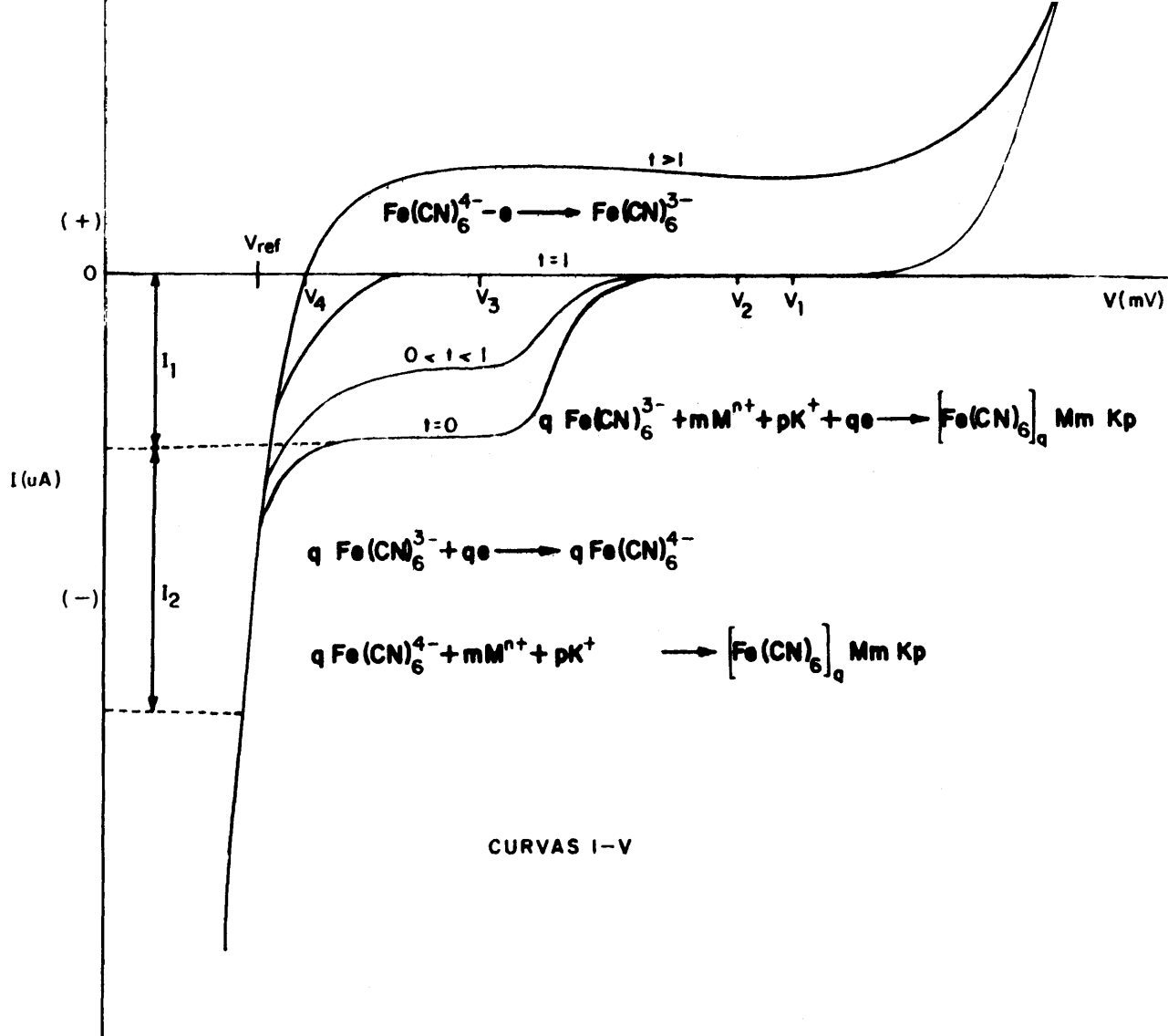
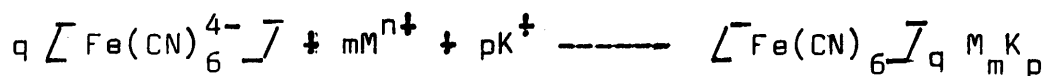


FIG.20- CULOMBIMETRIA INDIRECTA (A INTENSIDAD IMPUESTA)



este ión generado, difundirá en disolución y precipitará a su vez a m iones metálicos según:



por lo que los electrones involucrados en (2), se invierten también en la precipitación del catión metálico problema, con lo que el rendimiento de la corriente impuesta I , es del 100% y podrá ser aplicada para fines cuantitativos.

El segundo problema a resolver lo constituiría la detección del punto final de dicha valoración. Teóricamente todos los métodos indicadores son aplicables, según hemos expuesto en anteriores capítulos. En el caso de emplear una valoración potenciométrica a intensidad nula, con un electrodo de referencia, V_{ref} , y otro indicador, el hábito de la curva de valoración correspondiente coincidirá con el ya descrito para la determinación clásica. En efecto, antes de empezar a electrogenerar reactivo, $t = 0$, la diferencia de potencial obtenida tendrá un valor apreciable ($V_{\text{ref}} - V_1$), ya que el electrodo indicador ha de colocarse a un potencial al cual, la intensidad que circule por él sea nula. Cuando el tiempo de electrogeneración sea aproximadamente la mitad del necesario, el potencial determinado ($V_{\text{ref}} - V_2$) es análogo a la anteriormente obtenido. Solo cuando la cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado sea equivalente a la del catión problema, se observará un brusco descenso en el potencial medido ($V_{\text{ref}} - V_3$). Una vez sobrepasado el tiempo de equivalencia, con la aparición del sistema electroquímicamente reversible

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, se pasa a medir $V_{\text{ref}} - V_4$ que permanecerá ya prácticamente constante a lo largo de toda la valoración. La curva potenciométrica correspondiente, presentará un hábito como el descrito por la Fig. 20

Se podrían hacer razonamientos análogos para los demás métodos de detección, siendo las ventajas y limitaciones de los mismos equivalentes a las estudiadas para las volumetrías clásicas.

En definitiva se tratará de aplicar una elevada intensidad de trabajo, por lo que la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ habrá de ser muy elevada, para asegurarnos de que la barrera de potencial correspondiente a su reducción, se conservará a lo largo de toda la valoración.

No sería estrictamente necesario separar los compartimientos anódicos y catódicos, puesto que la especie de interés producida no emigra a lo largo de la valoración hacia el ánodo. Solo cuando $t > 1$, el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ podría oxidarse parcialmente si difundiera hasta el ánodo, por lo que dificultaría la obtención del salto de potenciales que se produce al sobrepasar el punto de equivalencia. En la práctica, la pequeña superficie del electrodo empleado como ánodo en el circuito coulombimétrico, garantiza que dicho fenómeno no ha de ser tenido en cuenta por lo cual, insistimos, que no es estrictamente necesario separar compartimientos en este caso.

Una vez conocido el tiempo de equivalencia, los cálculos correspondientes se harán en función de la estequiometría del compuesto formado, esto es de la relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{M}^{n+}$ obtenido en cada caso, que será función de los electrones intercambiados en cada reacción

El límite de detección y la precisión relativa conseguida mediante esta técnica culombimétrica, vendrá impuesta por el método de detección del punto final, por lo que será equivalente al del método potenciométrico - o amperométrico empleado.

II. 7.- POSIBILIDAD DE APLICAR LA VOLTAMPEROMETRIA
LINEAL DE REDISOLUCION ANODICA A LA DETER-
MINACION DE FERROCIANUROS INSOLUBLES.

II.7.- Posibilidad de aplicar la voltamperometría lineal de redisolución anódica a la determinación de ferrocianuros insolubles.-

Ya hemos aludido anteriormente, una de las limitaciones que la valoración clásica de los cationes metálicos capaces de formar ferrocianuros insolubles puede encontrar, derivada del hecho de la capacidad de adherencia de dichos compuestos sobre el electrodo indicador, con alteración de su superficie.

Cabe pues la posibilidad de aprovechar esta propiedad, para la concentración de diversos cationes como depósito salino sobre un electrodo inatacable, como primer paso para la determinación de los mismos. La posterior redisolución de dicho depósito, oxidándolo por ejemplo, originará una señal que podrá ser relacionada con la concentración en la disolución, del catión que la origina. Esto nos va a permitir la determinación de cationes tales como U(VI), Zr(IV) y Th(IV) por voltamperometría de redisolución, que no tienen métodos establecidos para llevarlo a cabo, según se recoge en la Fig. 21, donde se muestra un Sistema Periódico con expresión particular para cada uno de sus componentes de la posibilidad de análisis mediante esta técnica, según una recopilación efectuada de la obra del profesor Brainina (120). De aquí la importancia relativa que en principio pueda presentar el método que se propone.

En esencia el procedimiento consistirá en la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de los cationes ya citados, que conllevará la formación de ferrocianuros in

FIG. 21 - SISTEMA PERIODICO DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS SEGUN LA POSIBILIDAD
DE SU DETERMINACION POR REDISOLUCION

PERIODO	SERIE	GRUPO DE ELEMENTOS									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	H									He
II	2	Li	Be	B	C	N	O	F			Ne
III	3	Na	Mg	Al	Si	P	S*	Cl*			Ar
IV	4	K	Ca	Sc	Ti**	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*
	5	Cu*	Zn*	**Ga	**Ge	As*	Se*	Br*			Kr
V	6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb**	Mo*	Tc	Ru**	Rh**	Pd**
	7	Ag*	Cd*	In*	Sn*	Sb*	Te*	I*			Xe
VI	8	Cs	Ba	La	Hf	Ta**	W*	Re*	Os*	Ir**	Pt**
	9	Au*	Hg*	Tl*	Pb*	Bi*	Po	At			Rn
VII	10	Fr	Ra	Ac	Ku						

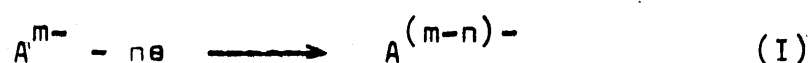
LANTANIDOS	Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu**	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ACTINIDOS	Th	Pa	U**	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* ELEMENTOS CUYOS METODOS DE DETERMINACION ESTAN DESCRITOS

** ELEMENTOS QUE PROBABLEMENTE PUEDAN SER DETERMINADOS

solubles capaces de formar una película adherente y suficientemente conductora sobre el electrodo de trabajo. Si se consiguen unas condiciones óptimas que aseguren la reproducibilidad de la naturaleza de ese depósito, podrá someterse a redisolución anódica que originará una señal en pico característica, cuya intensidad puede relacionarse con la concentración de analito problema.

Las sucesivas reacciones implicadas pueden esquematizarse según;



que correspondería a la reacción electroquímica propiamente dicha, y



que correspondería a la reacción precipitométrica.

En general la formación de un depósito consta de varias etapas sucesivas, así el transporte de los iones, A^{m-} , de la disolución a la superficie del electrodo; transporte del ión formado, $A^{(m-n)-}$, a la disolución para formar el compuesto insoluble según (II). Dependiendo de la relación entre las velocidades de reacción química (II) y el transporte de los iones formados como consecuencia de la reducción, el compuesto insoluble se formará en la superficie del electrodo o en la disolución. Es por tanto, condición necesaria para la concentración de los iones $M^{(m-n)+}$ en la interfase electrodo-solución, que la velocidad de formación del compuesto insoluble sea superior que la velocidad de difusión de los iones

$A^{(m-n)-}$ en la disolución.

La correcta aplicación de la técnica de redisolución implica además, que las fuerzas que ligan el depósito a la superficie del electrodo, deben ser adecuadas para mantener este depósito en la superficie.

Bajo estas condiciones, la velocidad de formación del depósito estará determinada por la magnitud de la corriente de reducción electroquímica de los iones depositados, que en definitiva depende de la velocidad de transporte de estos iones a la superficie del electrodo, de la velocidad de conversión electroquímica y de la velocidad de ligamento de los productos de reacción en un compuesto insoluble.

En definitiva la electrodeposición de la sustancia a estudiar está localizada en la superficie del electrodo, dando lugar a lo que el ya mencionado Brainina (121), llama "Film Stripping Voltametry", y que constituye una de las modalidades más empleadas hoy en día, dentro de la Voltamperometría de Redisolución. En el siguiente cuadro exponemos resumidos los diversos subtipos de voltamperometrías recogidas en la bibliografía.

Voltamperometría de Redisolución	Voltamperometría de Redisolución de capas (Voltamperometría Superficial)	Metales sobre electrodos inertes Sales u óxidos sobre electrodos inertes Sales sobre electrodos atacables
	Voltamperometría de Redisolución de amalgamas (Voltamperometría Profunda)	Amalgamas sobre gotas de mercurio Amalgamas sobre electrodos sólidos

Las denominaciones entre parentesis son intentos de encontrar una manera de expresar el procedimiento seguido en dichas técnicas voltamperométricas.

Particularizando a nuestro caso, la electrodeposición del ferrocianuro insoluble ha de realizarse a un potencial al cual la reducción del anión generante, tenga lugar solo en presencia del catión a determinar, el cual habrá de deducirse a partir del estudio de las curvas intensidad-potencial correspondientes. Esta primera etapa, denominada etapa de concentración, ha de realizarse en régimen de difusión estacionario, durante un tiempo perfectamente conocido.

La segunda etapa la constituye la de reposo, esto es dejar sin ningún tipo de agitación la disolución

durante un periodo determinado, de forma que el depósito adquiriera su configuración definitiva. Por último se alcanzaría la etapa de redisolución, en la que el potencial de ese electrodo es llevado a velocidad constante (linealmente) hacia un valor positivo (redisolución anódica), obteniéndose el hábito característico.

El potencial aplicado varia linealmente con el tiempo según:

$$V = V_i + v t \quad (1)$$

siendo V_i el potencial inicial elegido, de manera que la reacción electroquímica a estudiar no haya empezado todavía, y v la velocidad de barrido de potencial (en voltios por minutos), si el tiempo t viene expresado así. De esta forma cuando el potencial aplicado aumenta, la velocidad de reacción electroquímica (de oxidación en este caso) se eleva rápidamente dando el tramo ascendente del pico clásico. Al mismo tiempo, la concentración de la sustancia electrolizada en la superficie del electrodo disminuye como resultado de la electrolisis, y de ahí la aparición de la difusión. Al cabo de un cierto tiempo, o de potencial según (1), la disminución de la velocidad de transporte de las especies electrolizadas, llega a ser más importante que el aumento de la velocidad de la reacción electroquímica al aumentar el potencial. La curva $i = f(V \text{ ó } t)$ pasa entonces por un máximo, después decrece hasta un potencial lo suficientemente elevado para que comience la electrolisis de alguna otra sustancia, hasta llegar al disolvente que aparecería en último lugar.

La sensibilidad de esta variante de redisolu-

ción, está limitada por la solubilidad del compuesto formado sobre el electrodo, y finalmente por la sensibilidad de equipo de medida.

La concentración mínima, $C_1^0 \text{ min}$, de $M^{(m-n)+}$ que es capaz de originar la formación de un depósito sobre el electrodo, viene dada por la relación:

$$C_1^0 \text{ min} \geq \frac{P_s}{C_{A^-}} \frac{\delta}{\mu} \quad (\text{III})$$

donde P_s es el producto de solubilidad del compuesto formado, δ es el espesor de la capa de difusión, μ es el espesor de la capa donde tiene lugar la cinética de la reacción y C_{A^-} la concentración aniónica precipitante en disolución. La anterior expresión, nos marca la pauta a fin conseguir rebajar la sensibilidad del método, ya que siempre ha de ser $\delta > \mu$ para que el precipitado se forme sobre el electrodo, esto es, procurando la formación del compuesto más insoluble (introduciendo el ión K^+ en la composición del ferrocianuro formado), en presencia de una elevada concentración de $Fe(CN)_6^{3-}$.

Por otra parte la cantidad de compuesto formado sobre el electrodo, en condiciones hidrodinámicas estacionarias, y a un potencial al que se alcance la corriente límite de difusión dependerá de la concentración de $M^{(m-n)+}$ y del tiempo de electrolisis, t . Esta magnitud viene caracterizada por la expresión:

$$Q = n F S D \frac{C_1^0}{\delta} t \quad (\text{IV})$$

donde n , F , D y δ tienen los significados ya conocidos

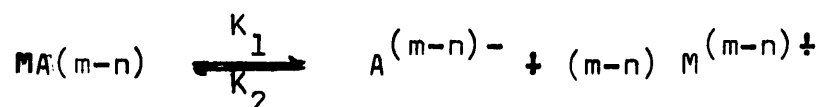
y C_1^0 sería la concentración de metal en disolución, que naturalmente suele cumplir que $C_1^0 \gg C_1^0 \text{ min.}$

La expresión que liga la intensidad del pico, I_m , que es el parámetro experimental de más fácil adquisición, con la concentración de analito es de la forma:

$$I_m = \frac{(nFDS)^2 a_\infty v^{1/2}}{\sigma' \mu \delta (K_1 \phi_m)^{1/2}} C_1^0 t \quad (V)$$

donde a_∞ es la actividad del depósito en la macrofase (moles/ml) (120) y σ' es producto de la relación entre K_2/K_1 por el factor de actividad es decir:

$$\frac{K_2}{K_1} = \sigma'; \quad \sigma' = \sigma f; \text{ siendo } K_2 \text{ y } K_1 \text{ las constantes de la reacción química:}$$



Concluimos que el máximo de corriente en la electroredisolución de un compuesto, es directamente proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva, siempre que esta sea elevada con respecto a la mínima necesaria para formar el compuesto sólido. Es función directa además, de período de electrodeposición, así como de la velocidad de barrido de potencial, de manera que para unas condiciones fijadas de concentración problema, periodo de depósito y agitación mecánica la expresión anterior se simplifica según:

$$I_m = K (w)^{1/2} \quad (VI)$$

lo cual permitirá, aumentando dicho parámetro mejorar la sensibilidad del método, comprobando asimismo, caso de que dicha expresión se cumpla experimentalmente, todas las premisas realizadas para lograr su deducción matemática, como es la reversibilidad del sistema y que el depósito formado no ofrece más resistencia que la debida a la difusión.

La construcción de una línea de calibrado, en la que se registren las intensidades obtenidas en la determinación de concentraciones conocidas de patrones, con características análogas al problema, permitirá por simple interpolación conocer su concentración de una forma precisa.

Algunos autores han estudiado la posibilidad - de que no sea la intensidad del pico la que caracterice la concentración problema, sino que en algunos casos es el área del mismo la que debe ser relacionada con la ya mencionada concentración problema. (122). Según dichos autores, esta posibilidad tiene especial incidencia con el empleo de microelectrodos sólidos, como en el caso - que nos ocupa, por la que habrá de ser tomada en cuenta, para conseguir la máxima aplicabilidad de los resultados obtenidos.

III.- P A R T E E X P E R I M E N T A L

III.1.- REACTIVOS Y PRODUCTOS EMPLEADOS

III.1.- Reactivos y productos empleados.

Se han utilizado en todos los casos reactivos de la más alta pureza disponibles comercialmente, sin efectuar una mayor purificación, aunque por necesidades específicas de alguna experiencia, se procedió a su transformación.

Se exponen los reactivos más característicos empleados a lo largo de la presente Memoria.

SO_4H_2 95-97%, NO_3H 65%, ClH 37% todos Merck.

Acidos salicílico, tartárico, oxálico, picolínico, Mono y tricloroacéticos Merck.

$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, Merck, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_4$ Mallin krodts.

Nitratos de Potasio, Sodio, Amónico, Aluminio, Mercurio (II), Hierro(III), Cobre (II), Plomo (II), Cinc (II), Niquel (II), Manganeseo (II) y Plata Merck.

Cl_2Hg_2 y Cl_2Hg Merck

$(\text{NO}_3)_4\text{Zr}$ y Zn Carlo Erba.

$(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck

Na_2O_2 BDH.

Oxido de mesitilo técnico Scharlau.

Sodio tetrafenilbora Merck.

Metil isobutilcetona BDH.

Y otras sales que se irán enumerando a lo largo de la exposición.

III.2.- INSTRUMENTACION UTILIZADA

III.2.- Instrumentación utilizada.

Dentro de los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo, ha de hacerse mención especial a los diversos aparatos utilizados, cuya misión y empleos particulares se pondrán de manifiesto a lo largo de esta exposición experimental.

Electroscan 30 Beckman.

Potenciostatos Amel 549 y 551

Generador de Funciones Amel 560

Registrador X-Y Hewlett-Packard 70358.

Fuente de alimentación Shandon Vokam SAE 2761.

Milivoltímetros Metrohm E-516 y Amel 330.

Agitador electromagnético Toyo MS-16B.

Agitador magnético con calefacción Cenco.

Unidad adaptadora Amel 560.

Fotómetro de llama Lange GmbH.

Balanzas analíticas Sartorius y Metler H-16

Electrodos de calomelanos y de vidrio diversos.

Microamperímetros.

Cronómetro.

Caja de sustitución de resistencia Retex-Kit.

Termostato, etc.

III.3.- ELECTRODOS EMPLEADOS.

III.3 Electrodos Empleados.-

Sería obvio justificar aquí, la gran importancia que en todo trabajo experimental llevado a cabo en la presente Memoria, han tenido los diferentes electrodos utilizados. En gran medida, la bondad de los resultados obtenidos, solo se ha logrado después de una exhaustiva búsqueda de métodos de conservación de dichos electrodos, así como de tratamientos químicos o electroquímicos de la reproducibilidad de los resultados obtenidos, que es el problema principal en el empleo de electrodos sólidos.

En cualquiera de los regímenes utilizados, - bien el estacionario o el de difusión pura, los electrodos empleados pueden clasificarse en tres categorías de acuerdo con la misión encomendada: electrodos indicadores, electrodos auxiliares ó contraelectrodos y electrodos de referencia.

No se pretende en este apartado, exponer las características generales que deben reunir dichos electrodos, sino simplemente dar cuenta de las dificultades que en el empleo de los mismos hemos encontrado, así como de la solución más idónea encontrada en cada caso.

Con objeto de evitar toda dependencia de nuestro trabajo a los electrodos ofrecidos por las Casas Comerciales, y soslayar en parte las dificultades económicas, que como problema secundario soporta toda Investigación, se ha procedido de una forma sistemática a la fabricación de los electrodos empleados, según los procedimientos que se expondrán posteriormente.

Electrodos indicadores.-

Entenderemos por "electrodo indicador" aquel electrodo en cuya superficie se producen los fenómenos electroquímicos estudiados. Son tres los electrodos indicadores que habitualmente hemos utilizado: platino, grafito y aluminio.

Electrodo de platino.- Es sin duda el más empleado en el presente trabajo. La construcción del mismo se ha llevado a cabo a partir de un hilo de dicho metal de 0,5 mm. de diámetro, que era troceado en porciones de 1 cm aproximadamente.

Cada una de estas fracciones era convenientemente embutida dentro de una varilla de vidrio que se cerraba a la llama. La longitud del microelectrodo sólido conseguido solía oscilar entre 4 y 6 mm.

La unión del otro extremo con el hilo conductor de cobre, se hacía mediante su soldadura con aleación - Wood, para lo cual se introducía aproximadamente un gramo de dicha aleación en la varilla y se calentaba al mechero hasta conseguir su fusión (Punto fusión = 65°C). Se introduce posteriormente un cable de cobre, presionando contra el fondo de la varilla, hasta que la aleación solidificaba de nuevo.

Análogos resultados hemos conseguido realizando la soldadura con estaño metálico, si bien en este caso - la unión es más laboriosa.

La conservación del electrodo de platino es delicada por la tendencia del mismo a recubrirse de una ca-

pa de óxido o de una película de hidrógeno cuando se emplea en medios muy reductores.

En nuestras condiciones de trabajo no suelen conseguirse estos potenciales tan reductores, por lo que es la capa de óxido o las diferentes películas de sólidos adherentes formados los que suelen provocar alteraciones en la naturaleza de su superficie. Como se podrá observar, en cada caso particular se exponen los tratamientos a que dicho electrodo de trabajo ha sido sometido, con objeto de conseguir la máxima reproducibilidad en los resultados obtenidos.

Electrodo de grafito.— Es el de más delicada construcción. Se puede operar como en el caso del platino, soldando el grafito a un tubo de vidrio. La soldadura es en este caso muy difícil ya que suelen quedar pequeñas fisuras, por donde puede entrar la solución problema al interior del tubo. Es por esto que se suele asegurar la soldadura con cera o un barniz. En nuestro caso los mejores resultados los hemos conseguido con las resinas de "Araldít" que aíslan totalmente el interior del tubo contenedor de la solución a electrolizar en cada caso.

El electrodo de grafito en sí, está constituido por una varilla larga de grafito, como las utilizadas en espectrografía, a la que se engarzaba una pieza metálica en su extremo superior para facilitar la soldadura al cable conductor.

La longitud final del microelectrodo sólido era de 6 a 8 mm por 2 mm de diámetro.

A causa de su gran porosidad, este electrodo se envenena fácilmente por adsorción, si bien, y como pa

ra el electrodo de platino, la mayor dificultad en nuestro caso proviene de la tendencia de los ferrocianuros insolubles a depositarse sobre el electrodo de trabajo, en forma de una película adherente, alterando la estructura de dicho electrodo. Los tratamientos empleados son análogos a los utilizados para el electrodo de platino, y se expondrán con detalle en cada caso particular.

Electrodo de aluminio.- Se ha empleado también como electrodo indicador, ya que a nuestro pH de trabajo no sufre ningún tipo de pasivación (127), ni da lugar a sales insolubles con el ión hexacianoferrato (II), por lo que "a priori" su utilización puede dar muy buenos resultados, especialmente en aquellas determinaciones que requieran el empleo de dos electrodos indicadores de diferente naturaleza.

La construcción se realizó a partir de un hilo de aluminio, de 2 mm de diámetro, con una riqueza superior al 99.9% (&).

Dicho hilo se troceaba en porciones, con una longitud dos centímetros superior a la del tubo de vidrio que lo va a contener. Se cerraba éste al mechero lo más posible. A continuación se llena en su parte inferior con el ya mencionado "Araldit", introduciendo posteriormente el hilo de aluminio de manera que sobresalgan unos 5 mm por dicho extremo inferior del tubo, que es lo que va a constituir realmente el electrodo de trabajo.

Una vez limpias las porciones externas del hilo de aluminio se deja al electrodo en reposo durante un

(&) Proporcionado por el CENIM, a quien se hace aquí el oportuno reconocimiento.

minimo de doce horas, con objeto de conseguir un endurecimiento total de la resina.

El contacto eléctrico se realiza como anteriormente expusimos, a través de un cable de cobre convenientemente unido al extremo superior del hilo.

Es este un electrodo de difícil conservación por su tendencia a recubrirse de una capa de óxido, que altera la constancia de los resultados obtenidos. Un tratamiento químico que ha proporcionado excelentes resultados, consistió en introducir dicho electrodo en un baño caliente de CNK 1M, y posteriormente en mezcla sulfocrómica a 80 °C durante unos minutos.

Podemos incluir en este apartado a los macroelectrodos de trabajo utilizados a lo largo de la presente Memoria. Todos ellos eran de platino por lo que su tratamiento y conservación eran análogos a los anteriormente descritos.

El primer tipo de macroelectrodo empleado, consiste en una placa rectangular de 0,8x1 cm a la que se ha soldado mecánicamente un hilo platino de 0,5 mm de diámetro y 1 cm. de longitud, de forma que el extremo libre fué convenientemente embutido dentro de un tubo de vidrio Pyrex que se cerraba a la llama, dejando unos 5 mm en su interior. La unión con el hilo conductor de cobre se hacía mediante aleación de Wood, según describimos anteriormente.

Análoga construcción requiere el electrodo formado por una malla rectangular de platino de 5,5x2,5 cm, y que con un paso de luz de 0,25 mm², ha sido sistemáticamente utilizado en los métodos coulombimétricos.

Dentro del grupo de electrodos auxiliares o contraelectrodos, se han empleado sistemáticamente electrodos de platino. Su construcción fué en todos los casos similar a la ya expuesta.

Dado que suelen estar convenientemente aislados de la solución problema, mediante los llamados separadores de compartimentos, su conservación no suele presentar ningún tipo de dificultades.

El relleno de los separadores y el de los puentes salinos es totalmente análogo, y está constituido por un gel conductor. Para prepararlo se pesa aproximadamente un gramo de agar-agar y 10 gr. de ClK (o 6 gr de NO_3K) que se añaden a unos 40 ml de agua destilada. Se calienta suavemente hasta la obtención de una masa homogénea viscosa, pero bastante fluída. Sin dejar de enfriar se llenan los separadores de compartimentos y las varillas acodadas que constituyen los puentes de unión salina. La aspiración en este caso conviene que sea suave, para evitar la formación de burbujas de aire en las extremidades del puente. Dejar enfriar posteriormente, hasta la solidificación total del gel.

Cuando los puentes no van a ser empleados en el acto, conviene conservarlos con los extremos adecuadamente protegidos, con objeto de que la estructura de gel no se pierda al secarse el relleno.

El electrodo de referencia que hemos empleado de una manera habitual ha sido el de calomelanos, por lo que es a este electrodo al que han de referirse los potenciales de terminados en cada caso.

La preparación del electrodo de calomelanos, se

inicia poniendo en un mortero de ágata calomelanos en polvo, de calidad para análisis, y mercurio metálico bi-distilado. Se frota a continuación con lamano del mortero, hasta conseguir mezclar bien el mercurio y el calomelano en forma de un polvo gris. (!Tóxico!).

Se coloca mercurio metálico en el fondo de un tubo de ensayo de 2x8 cm, echando luego la mezcla formada de calomelanos y mercurio y rellenando por último dicho tubo con solución saturada de ClK. Para asegurar el contacto eléctrico, se introduce un electrodo de platino en el mercurio, uniendo el electrodo de calomelanos a la célula de electrólisis a través de un puente salino.

En cada caso los electrodos contruidos, eran rigurosamente comprobados por medio de otro electrodo de calomelanos saturado "Metrhom" EA 404. Para ello se introducen ambos electrodos en una solución de NO_3K aproximadamente 0,1M, midiéndose la diferencia de potencial entre ambos mediante un milivoltímetro electrónico. En todos los casos las diferencias de potencial determinadas eran prácticamente nulas, lo cual confirma que el electrodo contruido de esta forma puede ser empleado como electrodo de referencia, ya que mantiene un potencial constante y conocido.

A lo largo de las diversas valoraciones y determinaciones realizadas, se ha comprobado la tendencia de los separadores de compartimentos y puentes salinos a colorearse de azul, como consecuencia de las diversas reacciones de descomposición del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, por lo que dichos elementos auxiliares han de ser renovados con frecuencia.

III.4.- TRAZADO DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL

III.4 Trazado de las curvas Intensidad-Potencial.

Montaje experimental.-

El trazado experimental de las curvas intensidad-potencial de los diferentes sistemas electroquímicos empleados, se ha llevado a cabo mediante un montaje potencioestático clásico de tres electrodos.

Se ha utilizado el Electroscan 30 de Beckman, para el registro automático de dichas curvas y el potenciostato AMEL 549 para el trazado punto a punto de las curvas intensidad-potencial, cuando el estudio realizado así lo requiera.

En cualquiera de los casos, el electrodo auxiliar quedaba convenientemente separado de la solución a electrolizar, ya que se introducía en un separador de - compartimentos de vidrio fritado, convenientemente relleno de gel conductor de agar $\text{-NO}_3\text{K}$.

En el caso del Electroscan la electrónica característica del instrumento, exige el empleo de un contraelectrodo de forma y tamaño específicos, en forma de espiral de platino.

El electrodo de referencia fué en todos los casos de calomelanos saturado, cuya construcción ya fué detallada anteriormente.

La colocación relativa de estos dos electrodos con respecto al electrodo de trabajo no tiene una repercusión definitiva en la práctica, sin embargo se procuró que ésta fuese siempre la misma, con el electrodo de trabajo lo más cerca posible de el de referencia.

El régimen estacionario exigido para el traza

do de las curvas $I = f(V)$, se consiguió con una agitación mecánica rigurosamente constante, con ayuda de un agitador electromagnético "Toyo" MS- 16B.

La solución a electrolizar, se ponía en una célula de electrolisis (Metrhom Ea-875-20), ocupando siempre un volumen final de 50 ml.

En aquellos casos en que la temperatura de trabajo era superior a la ambiental, la solución se termostatizaba en una célula de doble pared, con una precisión de ± 1 °C.

El oxígeno disuelto puede ser reducido y su presencia dificultaría probablemente el estudio de los fenómenos catódicos, por lo que la solución de trabajo se sometía a un burbujeo de nitrógeno puro, durante 10 minutos, con objeto de eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente.

El trazado de las curvas intensidad-potencial se realizó en cada caso a partir del potencial de equilibrio o del potencial límite según el sistema estudiado.

La velocidad de barrido del potencial empleada fué de 0,6 V/min., con una sensibilidad en la carta registradora en acorde con las concentraciones ensayadas.

En el caso de que la curva se trace punto a punto, se procedía a variar manualmente el potencial aplicado en intervalos de 50 mV, anotando la correspondiente intensidad medida, una vez que ésta se ha estabilizado.

III.5.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS CURVAS INTENSIDAD-
POTENCIAL DEL ION HEXACIANOFERRATO (II).

III.5 Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del ión hexacianoferrato (II).

Se ha procedido al estudio de la oxidación del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, sobre un electrodo de platino.

La solución de trabajo se preparó según el esquema siguiente:

5 ml de NO_3K 1M
12,5 ml de NO_3H 0,4N
X ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$
 H_2O c.s.p. 50 ml

donde X representa el volumen añadido en cada caso, a fin de conseguir la concentración deseada. Se partió en este caso, de una disolución de 0,1M de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ convenientemente factorizada con MnO_4K , mediante una potenciometría a intensidad nula, con un electrodo indicador de platino y otro de calomelanos como referencia.

Las curvas correspondientes, se reúnen en la Fig. 22 en la que se recoge así mismo, cómo varía su hábito en función de la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ presente en la muestra.

A partir del potencial mixto determinado por la reducción de los H^+ y la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, se elevaba gradualmente el potencial aplicado al electrodo de trabajo produciéndose las siguientes reacciones electroquímicas:



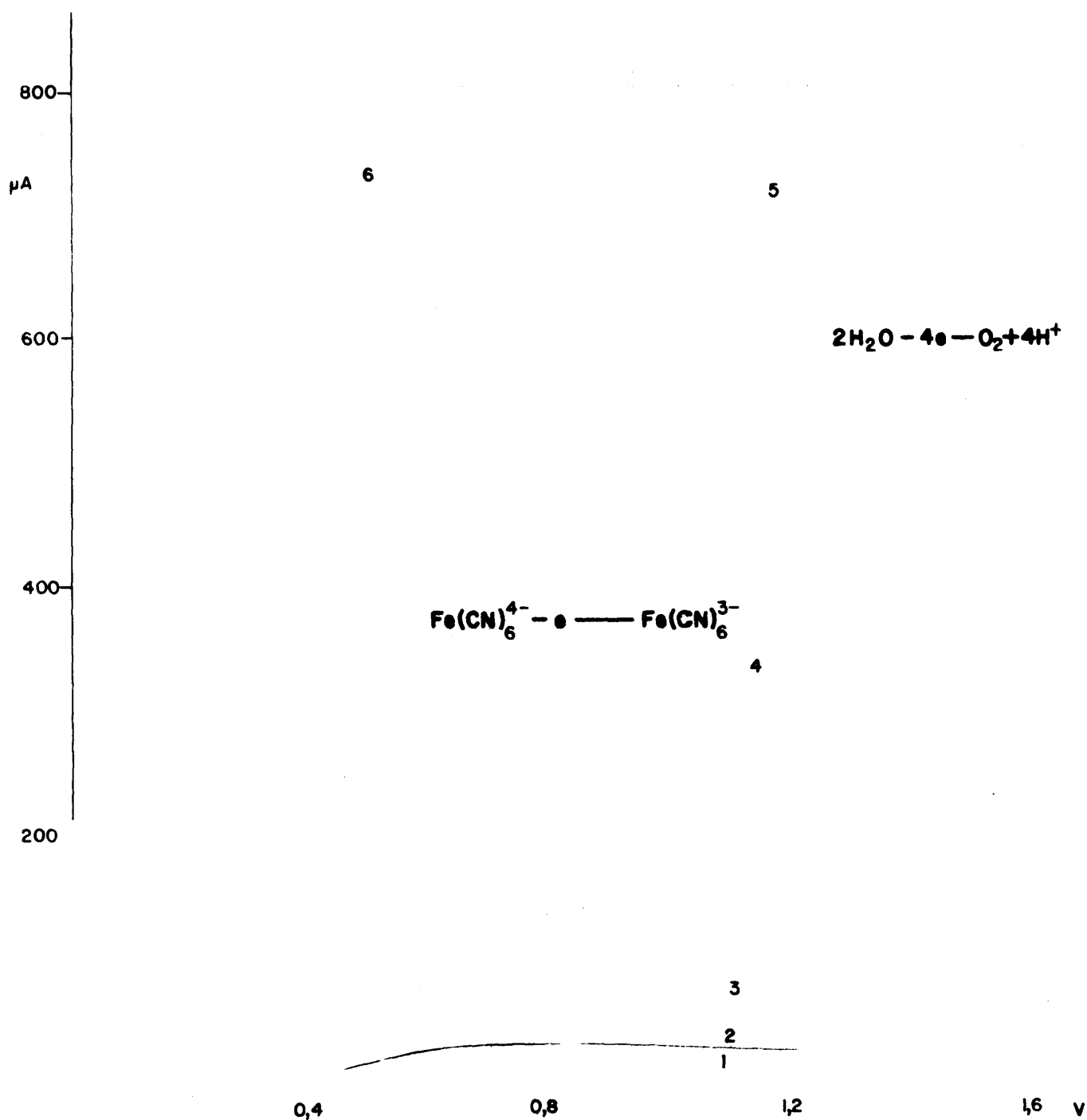


FIG.22-CURVAS I-V DE OXIDACION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

- 1: SOLUCION FONDO
- 2: $5 \times 10^{-4} \text{M}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- 3: 10^{-3}M "
- 4: $5 \times 10^{-3} \text{M}$ "
- 5: 10^{-2}M "
- 6: $5 \times 10^{-2} \text{M}$ "

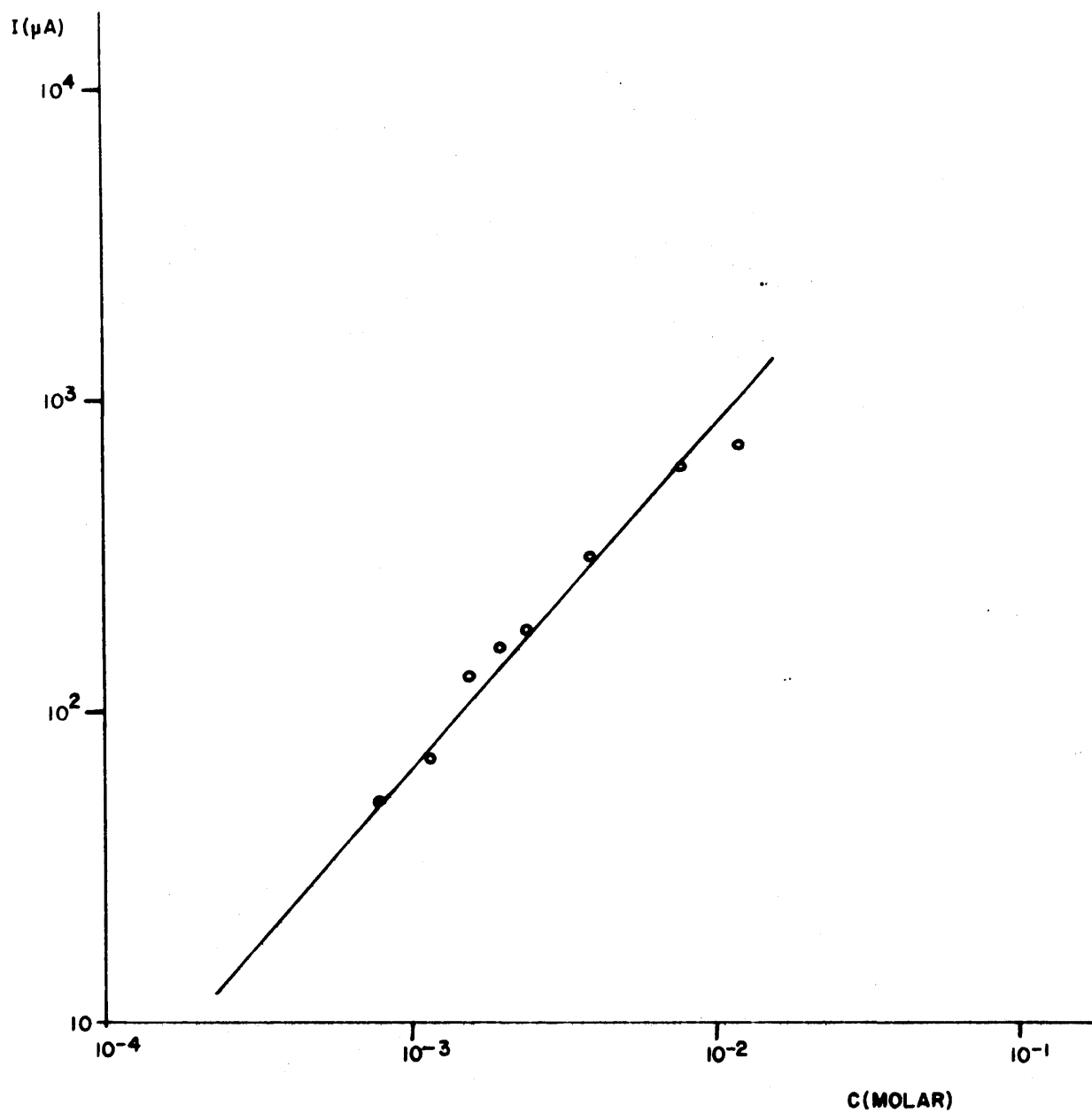
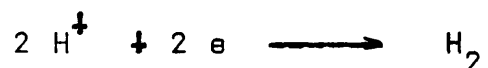


FIG.23--REPRESENTACION DE LA LEY DE FICK
 $i = K \cdot C$

Una vez que se alcanzaba la barrera de potencial correspondiente a la oxidación del medio, el electrodo de trabajo era cuidadosamente lavado con agua destilada, y después tratado con ClH 6N a ebullición.

No se han representado las curvas catódicas correspondientes, ya que en este caso carecen de interés. Se obtiene en todo caso, la barrera de potencial correspondiente a la reducción del medio ácido tamponado, a - 0,40 V aproximadamente, según la reacción:



III.5.1.- Discusión de los resultados.-

Como puede apreciarse en la Fig. 22, las alturas de onda correspondientes a la oxidación del hexacianoferrato (II) que llega por difusión al electrodo, son proporcionales a su concentración en disolución. Concluimos pues que se cumple la primera ley de Fick.

En efecto, representando la altura de onda medida en cada caso, en función de la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que la origina, se obtiene una línea prácticamente recta como se aprecia en la Fig. 23 en la que se han representado el logaritmo de la intensidad de difusión (μA), frente al logaritmo de la concentración, en moles/litro, del ferrocianuro electrolizado.

Se observa asimismo, cómo la onda de oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ comienza a tener un valor apreciable entre los 200 y 400 mV (vs ECS). La barrera de oxidación del agua, que marca el límite de electroactividad del sistema aparece a + 1,6 V. (vs ECS).

La barrera de potencial correspondiente a la

oxidación del ión hexacianoferrato (II), se obtiene en nuestras condiciones de trabajo cuando la concentración es de 5×10^{-2} M, comprobándose asimismo un ligero desplazamiento de los potenciales de aparición de las sucesivas ondas, a zonas más reductoras al aumentar la concentración de la especie electroactiva que las origina.

III.6.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS CURVAS INTENSIDAD-
POTENCIAL DEL ION HEXACIANO FERRATO (III).

III.6. Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del ión hexacianoferrato (III).-

Según el montaje experimental descrito en III.4, hemos procedido a trazar las curvas $I = f(V)$ de diversas soluciones conteniendo concentraciones variables del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, comprendidas entre 5×10^{-2} y 5×10^{-4} ión at gr/l.

Igualmente se ha realizado la curva intensidad-potencial de reducción de una solución fondo de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

Las soluciones de trabajo se han preparado según el esquema siguiente.

5 ml de NO_3K	1M
12,5 ml de NO_3H	0,4N
X ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$	
H_2O c.s.p.	50 ml

En este caso X representa los mililitros añadidos con objeto de conseguir la concentración deseada.

Para eliminar el oxígeno disuelto en la solución, se burbujó nitrógeno puro durante 10 minutos, manteniendo la atmósfera inerte mientras se procedía a la obtención de las curvas correspondientes.

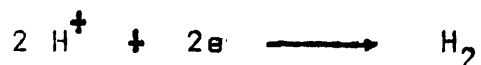
III.6.1.- Discusión de los resultados.-

Los resultados experimentales conseguidos se reúnen en la Fig. 24, donde pueden observarse el hábito característico de las curvas catódicas obtenidas, sobre un electrodo de platino pulido.

En cada caso se partió del potencial mixto determinado por el sistema $\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, iniciándose pos-

teriormente el barrido de potencial, hacia valores negativos.

Las reacciones electroquímicas implicadas en cada caso se concretan en la reducción de los H^+ correspondientes al medio ácido de trabajo tamponado, que en forma de barrera de potencial, se recoge en la curva número 1 y que correspondería a la reacción:



mientras que la reducción del $Fe(CN)_6^{3-}$ se produce a potenciales menos reductores según:



con la aparición de unas ondas de difusión muy mal definidas, que no presentan el hábito clásico de una pendiente prácticamente nula hasta llegar a la barrera de potencial como en el caso de $Fe(CN)_6^{4-}$, sino que presentan una caída prácticamente constante en la intensidad de difusión medida.

A medida que la concentración relativa de $Fe(CN)_6^{3-}$ en la disolución de trabajo aumenta, dichas ondas se van haciendo menos nítidas, hasta aproximarse a una barrera de potencial hacia los 300 mV (vs ECS) para concentraciones superiores a 0,05 ión at gr/l.

De una manera global puede entenderse la forma anómala de las ondas obtenidas, teniendo en cuenta la dificultad de reducción electroquímica de un anión como el $Fe(CN)_6^{3-}$ que ha de llegar al electrodo de trabajo atravesando la capa de difusión, y la "capa de Helmholtz" formada en parte por las cargas negativas del electrolito fondo (NO_3^-) y por una distribución irregular de

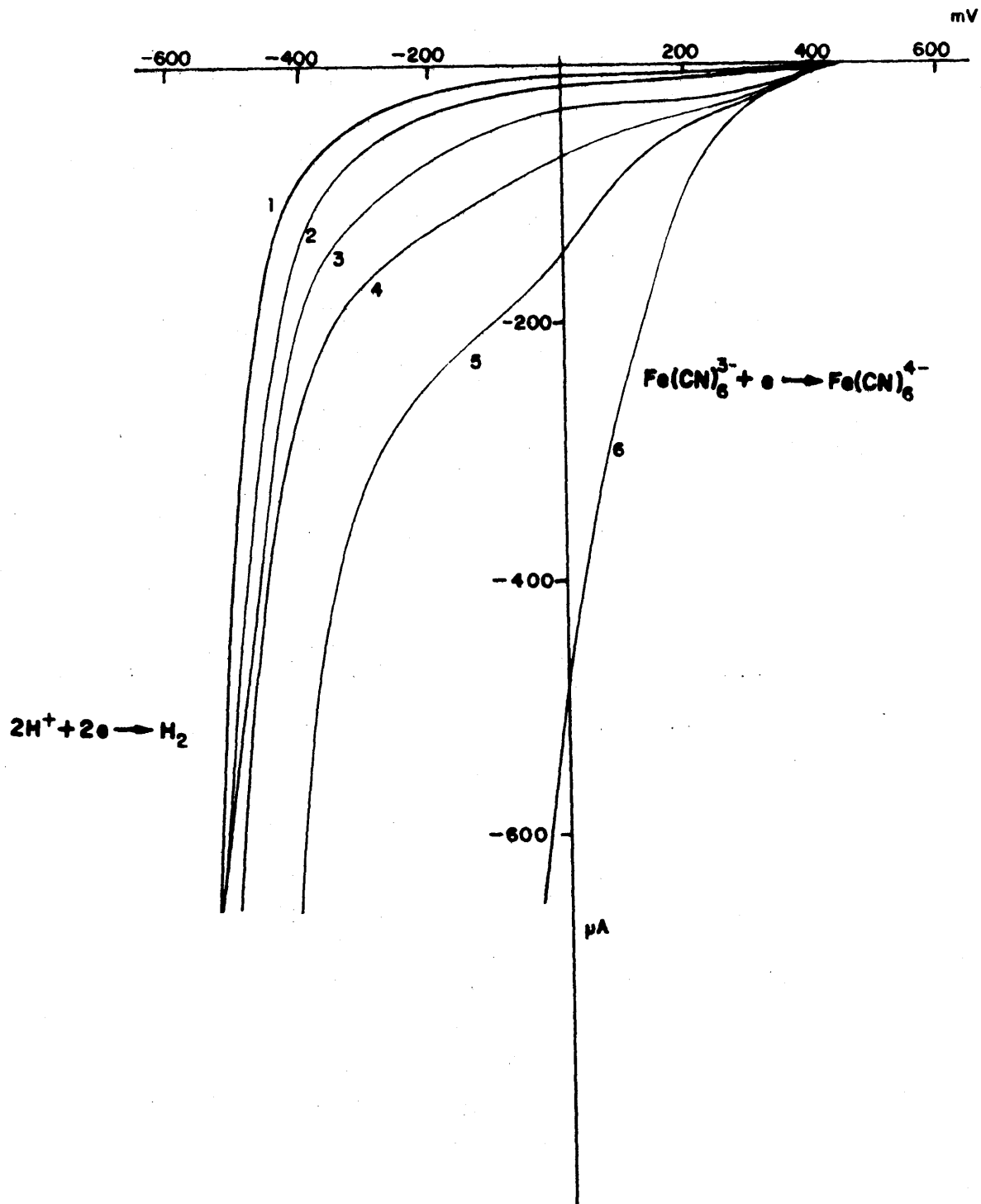


FIG.24 -CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

- 1: SOLUCION FONDO
- 2: $5 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
- 3: 10^{-3} M "
- 4: $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ "
- 5: 10^{-2} M "
- 6: $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ "

los iones positivos externos a dicha capa, formando la llamada "capa difusa" con la aparición de potenciales externos como consecuencia de la irregular distribución de los iones, que originan la extraña forma de las intensidades de difusión determinadas.

Mediante el estudio por voltamperometría triangular en régimen de difusión pura, podrán establecerse con mayor claridad estos conceptos, comparando la reversibilidad y rapidez de las reacciones implicadas en cada caso según se expondrá en el apartado correspondiente.

III.7.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS CURVAS INTENSIDAD-
POTENCIAL DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

III.7 Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Se ha procedido a realizar las curvas de intensidad-potencial de mezclas equimolares de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en concentraciones variables. El montaje experimental es análogo al ya expuesto en III.4, empleándose en este caso un electrodo de platino como electrodo de trabajo.

Las disoluciones utilizadas a lo largo de estas experiencias se preparaban en cada caso, según el esquema adjunto:

5 ml de NO_3K 1M
12,5 ml de NO_3K 0,4N
X ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$
Y ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$
 H_2O c.s.p. 50 ml

donde X e Y representan el volumen de cada especie a añadir en cada caso, con el fin de obtener la concentración equimolar deseada.

Las concentraciones ensayadas oscilan de 5×10^{-4} a 2×10^{-2} M, realizándose siempre en primer lugar la curva correspondiente a la solución fondo, con objeto de discernir si en realidad los fenómenos electroquímicos encontrados, son originados por las especies objeto de estudio.

El haz de curvas experimentales se reúne en la Fig. 25, en la que se observa el diferente hábito de las mismas, según se trate de curvas anódicas o catódicas.

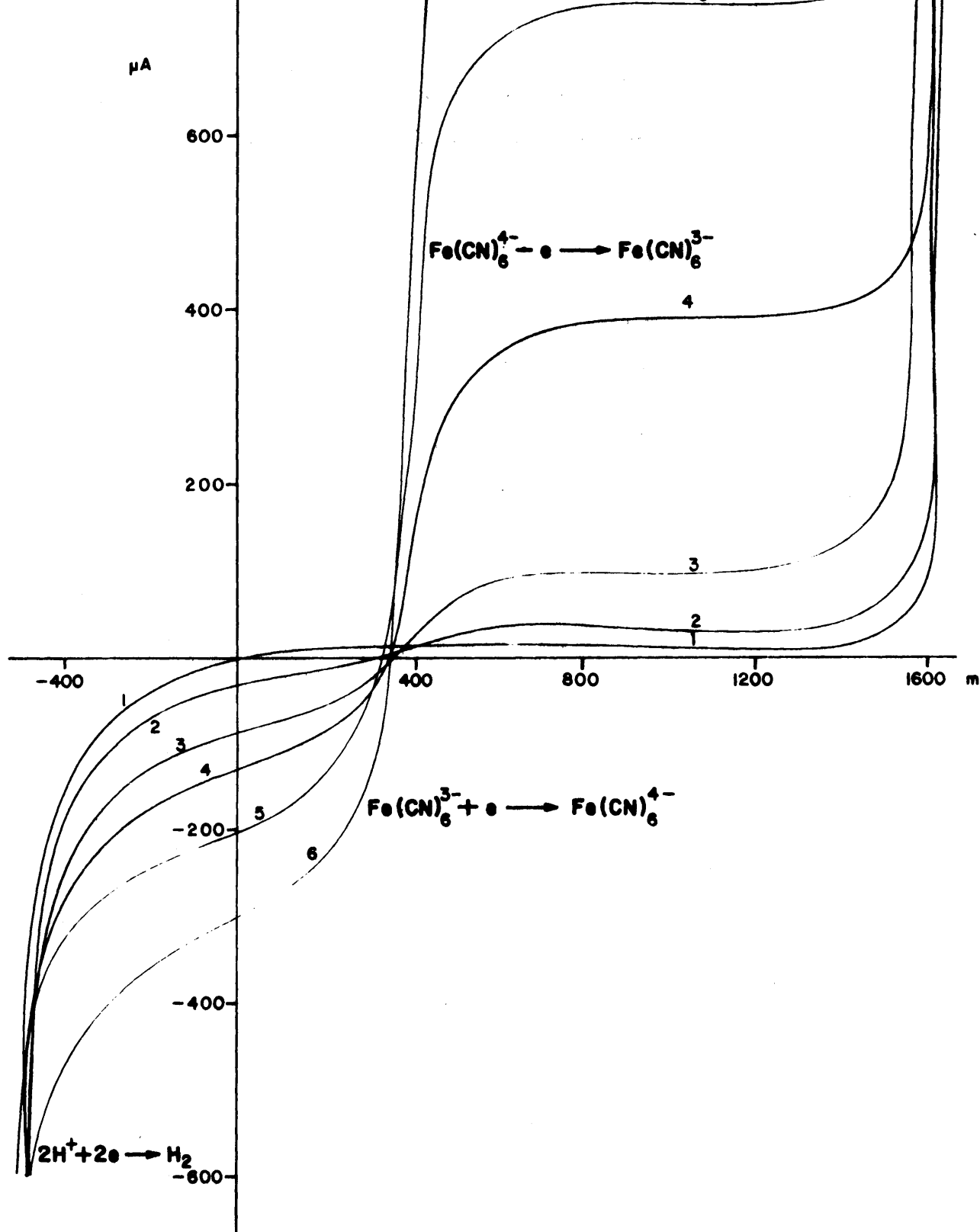


FIG.25-CURVAS I-V DEL SISTEMA $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$

1: SOLUCION FONDO

2: $5 \cdot 10^{-4} M$

3: 10^{-3}

4: $5 \cdot 10^{-2}$

5: 10^{-2}

6: $2 \cdot 10^{-2}$

El trazado de las curvas se realizó siempre partiendo del potencial de equilibrio. A partir de dicho punto se procedía a la aplicación del barrido de potencial en sentido anódico y posteriormente en sentido catódico hasta completar todo el dominio de electroactividad.

La agitación mecánica de la disolución de trabajo se mantuvo constante a lo largo de toda la experiencia.

III.7.1.- Discusión de los resultados.-

Considerando las curvas $I = f(V)$, obtenidas del sistema ferricianuro/ferrocianuro, puede apreciarse cómo a cada valor de intensidad aplicada corresponde a un valor de potencial bien determinado, si dichos valores impuestos son inferiores a la intensidad límite de difusión. En particular, si dicha intensidad es nula el electrodo toma el valor del potencial de equilibrio, E_{eq} , según:

$$E_{eq} = E_0 + 0,058 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

donde las actividades del ferrocianuro y del ferricianuro representan los de sus iones en las proximidades del electrodo, siendo estos también iguales a los del seno de la solución, ya que la reacción química global es nula. Observámos como dicho potencial de equilibrio, se va desplazando hacia potenciales menos oxidantes a medida que las concentraciones equimolares de las especies electroactivas aumentan. Para concentraciones elevadas, las cur-

vas obtenidas presentan el aspecto clásico de un sistema rápido, con un potencial de equilibrio perfectamente definido, de manera que pequeñas variaciones en el potencial aplicado, en las proximidades de dicho potencial, se traducen en grandes variaciones en la intensidad medida.

Cada una de las ondas de difusión obtenida, cumple la ley de Fick, si bien son diferentes las pendientes de la recta definida según:

$$i_d = k C$$

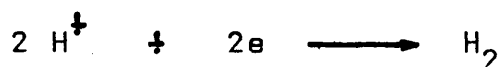
siendo C la concentración de la especie electroactiva - que origina dicha corriente límite de difusión.

La aplicación práctica más inmediata, la constituirán las valoraciones amperométricas de cada una de estas especies, ya que un electrodo indicador convenientemente situado a potenciales donde la onda de difusión se produzca, medirá una intensidad proporcional a la concentración de especie electroactiva, de manera que puede seguirse su variación a lo largo de su valoración.

Los límites de electroactividad, los definen las barreras de potencial correspondiente a la oxidación del disolvente, según.



que aparece a $\pm 1,6$ V aproximadamente, y la barrera de reducción del medio ácido tamponado según



La curva correspondiente a la solución fondo,

ofrece el aspecto clásico de un sistema lento, midiéndose un potencial mixto correspondiente al sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, sin que aparezca ninguna señal apreciable de la reducción del O_2 disuelto.

Concluimos pues que el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ aparece en nuestras condiciones de trabajo como moderadamente reversible, con la aparición de ondas de difusión para cada una de las especies, que siguen la ley de Fick.

La medida de un potencial de equilibrio, bien definido, abre la posibilidad experimental de emplear este sistema, en la valoración precipitométrica de diversos cationes capaces de formar ferrocianuros insolubles. En efecto, empleando $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ como indicador electroquímico, es posible seguir el curso de una ferrocianurometría, ya que al sobrepasarse el punto final de la valoración, con la consiguiente aparición de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, se medirá un potencial de equilibrio que nos indicaría que se ha alcanzado el punto de equivalencia correspondiente.

III.8.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/$
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ POR VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA.

III.8.- Estudio electroquímico del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por voltamperometría triangular cíclica.

III.8.1.- Modo Operatorio.-

Es la voltamperometría un método potenciodinámico, que se caracteriza por que el transporte de materia en la solución de trabajo, se realiza por difusión pura, esto es el movimiento por convección de las distintas especies presentes es prácticamente nulo.

Esta ausencia de agitación mecánica en la voltamperometría, hace que el programa de variación de la tensión aplicada al electrodo de trabajo condicione la respuesta, es decir la forma de las curvas $I = f(V)$ obtenidas, y que en forma de picos nos dan una información a propósito de la reversibilidad de los procesos electroquímicos.

La instrumentación empleada para la realización de los voltamperogramas correspondientes, ha consistido en:

- Potenciostato AMEL 551
- Generador de funciones AMEL 566
- Unidad adaptadora AMEL 560
- Registrador X-Y HEWLETT-PACKARD 70358
- Células de electrolisis METROHM EA. 875-20

Se empleó en todos los casos un montaje clásico de tres electrodos: electrodo de referencia de calomelanos saturado; electrodo auxiliar ó contraelectrodo constituido por un hilo de platino en forma de espiral, introducido en un compartimento separado con una solu-

auxiliar; electrodo de trabajo formado por un hilo de platino de 5 mm de longitud y 1 mm de diámetro.

El potencial de partida, V_b , así como la amplitud de barrido total aplicado en cada caso, fueron los necesarios para que todos los fenómenos a estudiar aparezcan en el dominio explorado.

El oxígeno fué eliminado de la célula de electrolisis por burbujeo de nitrógeno puro durante 10 minutos, manteniéndose la atmósfera inerte a lo largo de todo el barrido.

Con el fin de hacer las medidas lo más reproducibles posibles, el electrodo de trabajo se trataba por inmersión en una solución de ClH 6N a ebullición, durante unos instantes.

III.8.2.- Discusión de los resultados.

En nuestras experiencias hemos electrolizado las especies electroactivas a estudiar, en las condiciones anteriormente descritas, y en una solución que con un volumen final de 50 ml, estaba constituida por

<u>SOLUCION I</u>	<u>SOLUCION II</u>
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,01M	$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 0,01M
NO_3K 0,1M	NO_3K 0,1M
NO_3H 0,1M	NO_3H 0,1M

Las curvas voltamperométricas correspondientes a estas disoluciones se recogen en las Fig. 26 y 27. En las Tablas I y II se encuentran reunidos los diversos parámetros característicos de los picos obtenidos, como son:

el potencial de pico, V_p , el potencial de semipico, $V_p/2$, y la intensidad de pico, I_p , en función de la velocidad de barrido aplicada en cada caso.

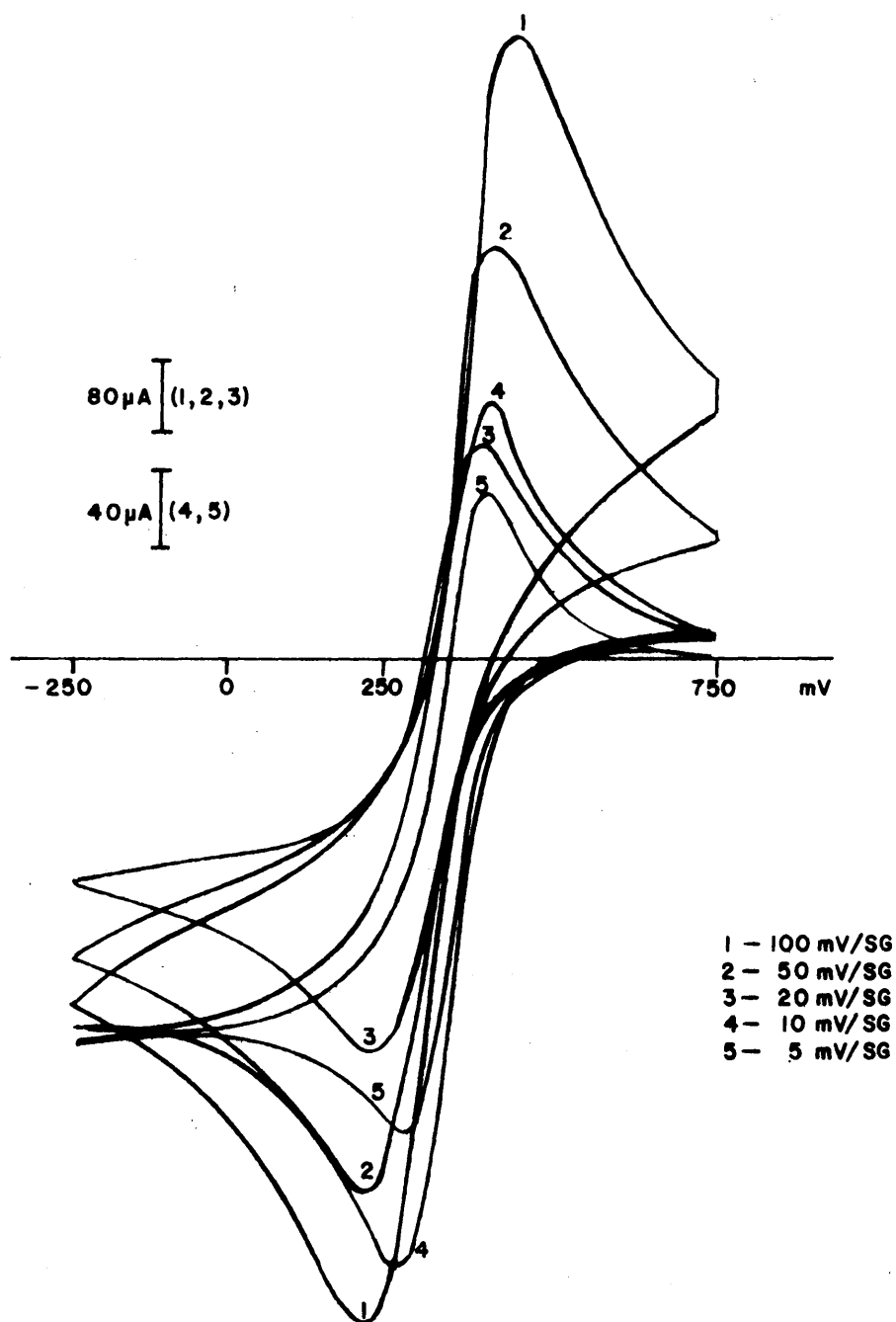
Se observa cómo la intensidad de pico crece - con la velocidad de barrido, siendo V_p y $V_p/2$ funciones de dicha velocidad, lo cual nos indicaría que la reacción electroquímica es moderadamente rápida.

En la Fig. 28 están representadas las funciones $\log I_p (c) = f(\log v)$ y $V_p(c) = f(\log v)$, correspondientes a la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. La pendiente - encontrada para la recta que representa la variación del $\log I_p$ con el $\log v$, es de 0,35, que difiere de la que teóricamente debería alcanzarse, que es de 0,5, por lo - que puede concluirse que la intensidad de pico correspondiente a la reducción del ión hexacianoferrato (III), no sigue exactamente la ley teórica en nuestras condiciones de trabajo.

En cuanto a la influencia de la velocidad de barrido sobre el potencial de pico catódico, recogida en la Fig. 28, se observa como ya a velocidades moderadas - tiene una influencia considerable, esto es que la reacción electroquímica no es rápida. Para velocidades superiores a los 20 mV/s dicha dependencia se hace menor, pudiendo establecer en consecuencia una correlación directa entre la velocidad de barrido del potencial y la rapidez en la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Con ayuda de la expresión (1)

$$V_p - V_p/2 = \frac{0,048}{\beta n}$$

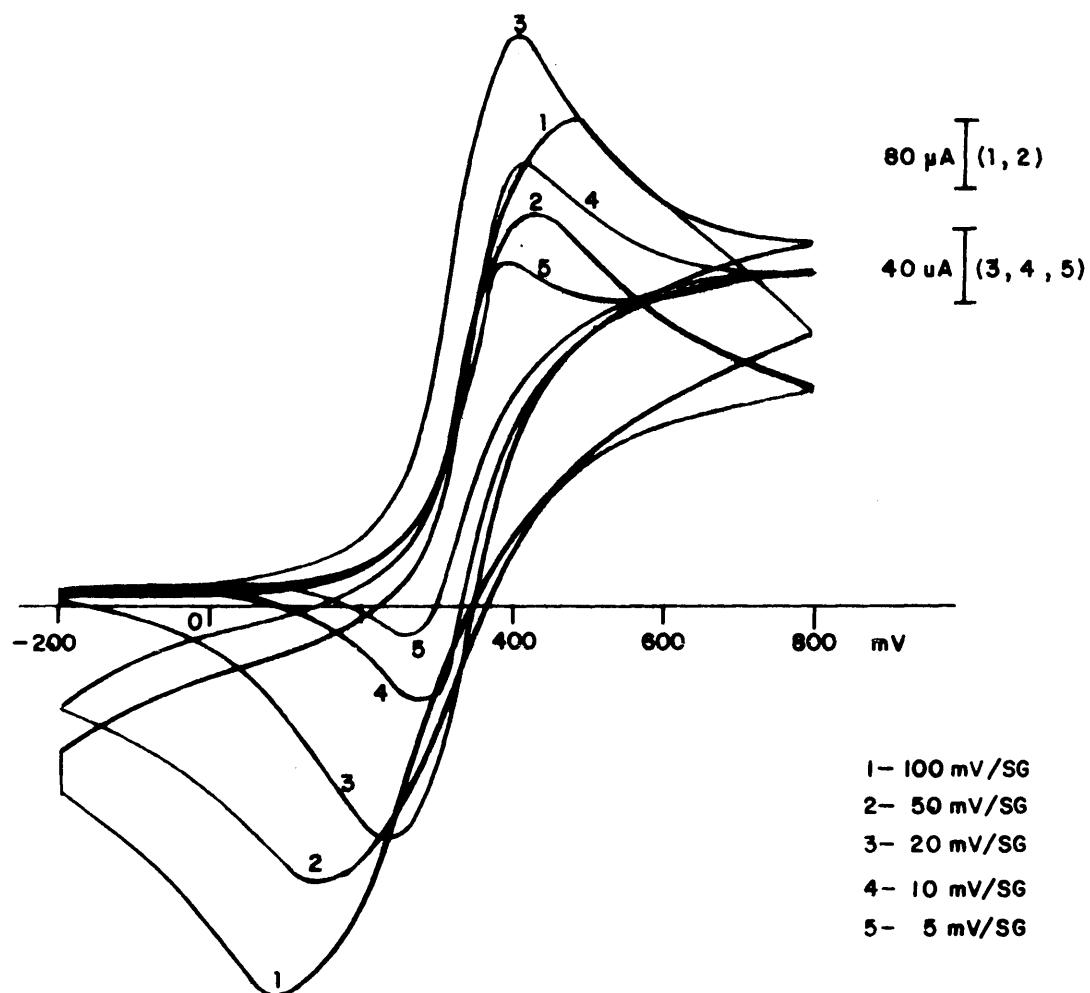


**FIG.26 -ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA
 DE LA REDUCCION DEL $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$**

TABLE I

Datos experimentales correspondientes a la Fig. 26, correspondientes a la voltamperometría triangular simple de la solución número 1.

v (mV/sg)	Picos Catódicos			Picos Anódicos		
	V_p	$V_p/2$	$V_p - V_p/2$	V_p	$V_p/2$	$V_p - V_p/2$
5	0,276	0,368	0,092	0,400	0,362	0,038
10	0,264	0,356	0,092	0,402	0,362	0,040
20	0,224	0,333	0,109	0,404	0,333	0,071
50	0,220	0,322	0,102	0,420	0,345	0,075
100	0,218	0,322	0,104	0,448	0,356	0,092

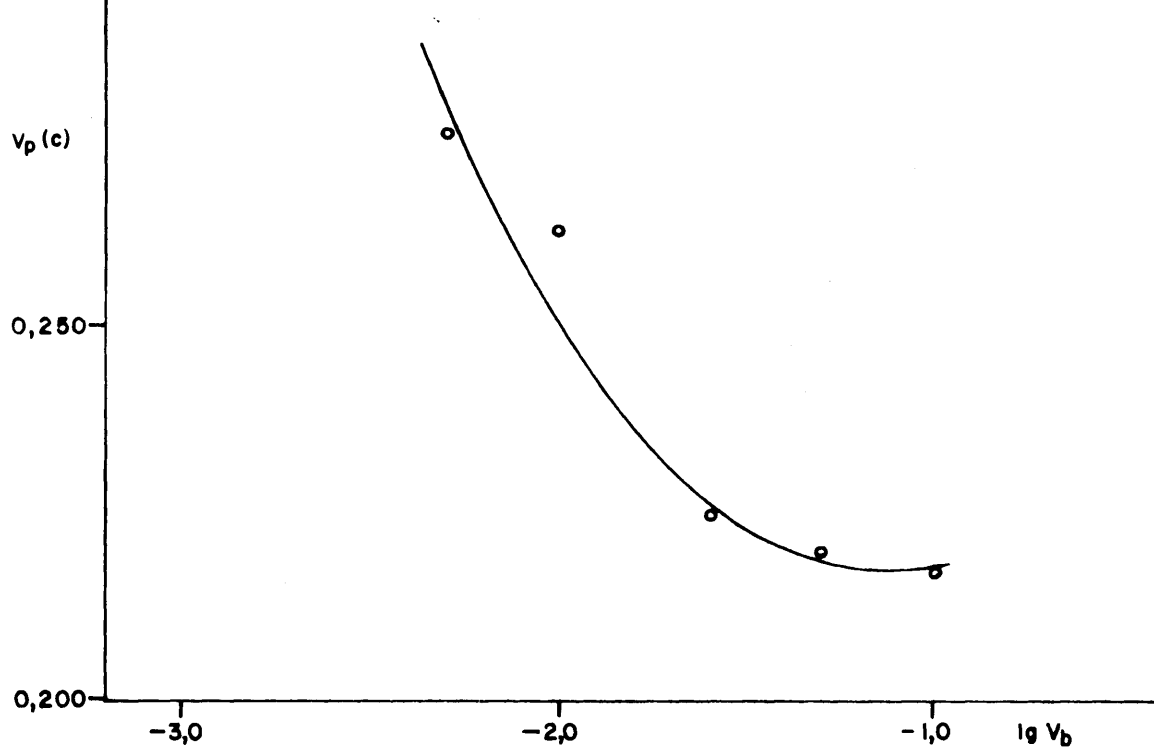


**FIG.27-ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA
DE LA OXIDACION DEL $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$**

TABLA II

Datos experimentales correspondientes a la Fig. 27, correspondiente a la voltamperometría triangular simple de la solución número II.

v (mV/sg)	Picos Anódicos			Picos Anódicos			Vp(a)-Vp(c)
	Vp	Vp/2	Vp-Vp/2	Vp	Vp/2	Vp-Vp/2	
5	0,395	0,320	0,075	0,265	0,290	0,035	0,130
10	0,410	0,325	0,085	0,275	0,320	0,045	0,135
20	0,405	0,325	0,080	0,240	0,300	0,060	0,165
50	0,430	0,335	0,095	0,155	0,250	0,095	0,275
100	0,475	0,350	0,125	0,100	0,250	0,150	0,375



VARIACION DE $V_p(c)$ EN FUNCION DE $\lg V_b$ EN LA REDUCCION DEL $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

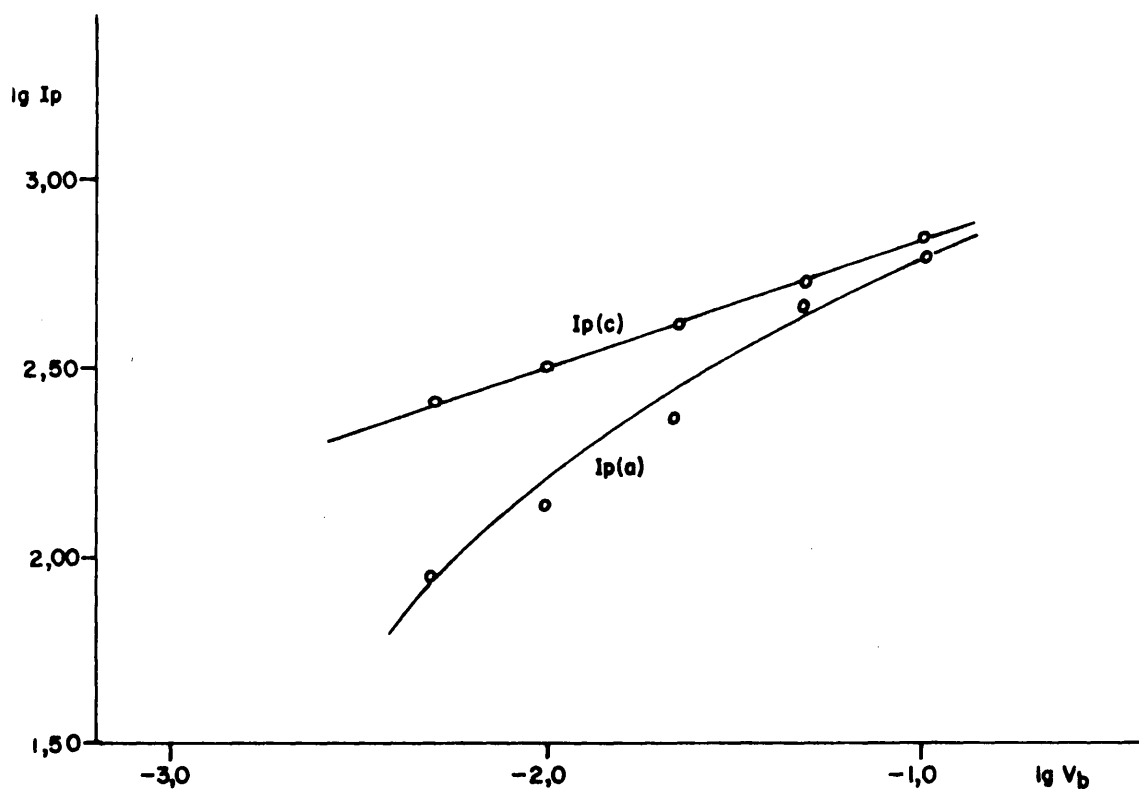


FIG.28-VARIACION DE $\lg I_p$ EN FUNCION DE $\lg V_b$ EN LA REDUCCION DEL $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

hemos calculado el coeficiente de transferencia .En efecto

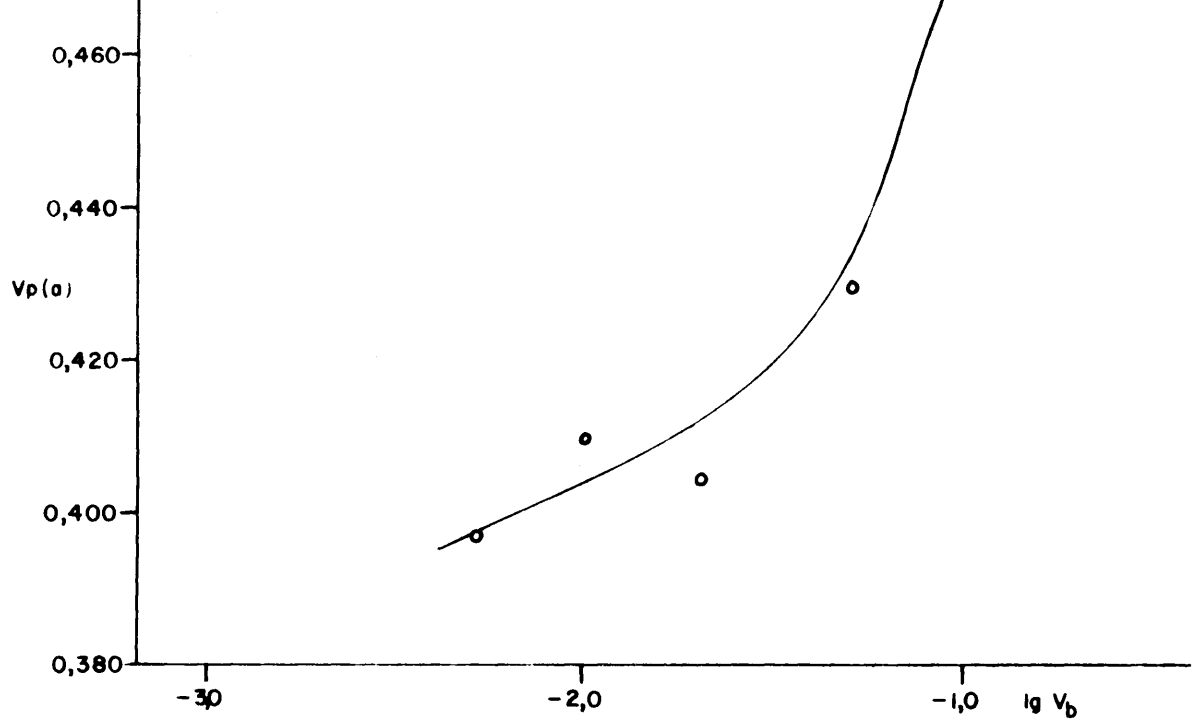
$$\beta = \frac{0,048}{0,092} = 0,52$$

En la Fig. 28 hemos representado también la variación del $\log I_p(a) = f(\log v_b)$, correspondiente a la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formado en el electrodo por reducción del ferricianuro que ha llegado por difusión natural. Como puede observarse no se obtiene en este caso una línea recta, sino más bien una curva que se aproxima a la variación de la función $\log I_p(c) = f(\log v_b)$, para valores elevados en la velocidad de barrido de potencial. Podemos apreciar pues cómo para moderados valores de dicha velocidad, las alturas de los picos anódicos correspondientes son menores de lo que cabría esperar, como consecuencia de la difusión del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formado en las proximidades del electrodo.

Cuando la velocidad de barrido es elevada, y por lo tanto el tiempo necesario para completar un ciclo voltamperométrico es muy corto, dicha difusión prácticamente no tiene lugar por lo que las intensidades medidas en este caso son superiores.

En la Fig. 29 hemos representado los mismos parámetros expuestos anteriormente, si bien en este caso corresponden al ión hexacianoferrato (II) que llega al electrodo de trabajo por difusión pura.

La variación del $\log I_p$ en función del $\log v_b$, se ajusta a una línea recta de pendiente 0,35. En la misma figura se recoge la función $V_p(a) = f(\log v_b)$, en la que se aprecia como a valores pequeños de la velocidad



VARIACION DE $V_p(a)$ EN FUNCION DE $\lg V_b$ EN LA OXIDACION DEL $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

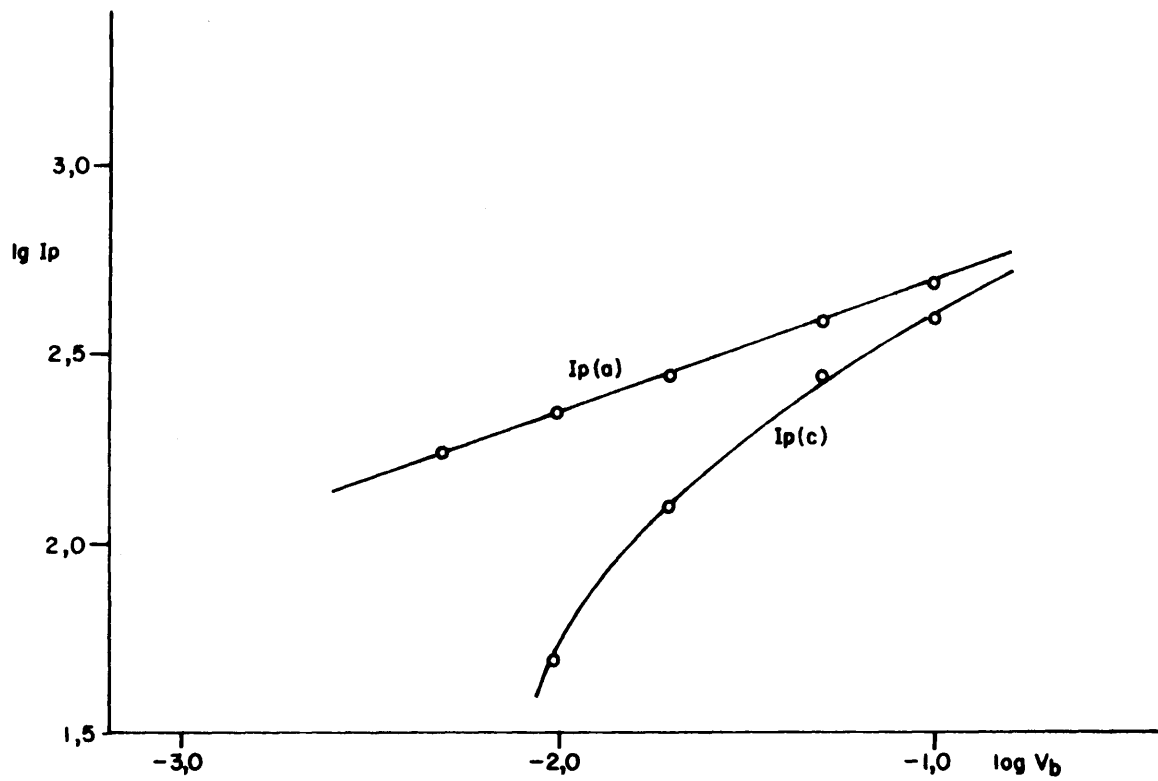


FIG.29-VARIACION DE $\lg I_p$ EN FUNCION DE $\lg V_b$ EN LA OXIDACION DEL $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

de barrido, el potencial de pico varia muy poco lo cual nos indica, que la reacción electroquímica de oxidación del hexacianoferrato(II) es más rápida que la de reducción del hexacianoferrato(III). En efecto, con ayuda de los valores más pequeños de $V_p - V_p/2$, hemos calculado el coeficiente de transferencia α , obteniéndose el valor siguiente

$$\alpha = \frac{0,048}{0,075} = 0,64$$

valor bastante en concordancia con el calculado por BLAEDEL y ENGSTRON (128).

Podemos pues concluir de una manera definitiva, que la oxidación del ión ferrocianuro tiene lugar - de una manera bastante rápida, mientras que la reducción del ferricianuro tiene lugar menos rápidamente.

En la Fig. 29 se ha recogido también la función $\log I_p(c) = f(\log v_b)$, correspondiente a la reducción del Fe(CN)_6^{3-} formado en el electrodo por oxidación del ferricianuro, y que llega al mismo por difusión pura. Se obtiene una línea curva, que solo se aproxima a la recta correspondiente a la oxidación del hexacianoferrato (II) para valores elevados de la velocidad de barrido del potencial.

III.9.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS CURVAS INTENSIDAD-
POTENCIAL DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ EN
PRESENCIA DE CATIONES PESADOS.

III.9.1.- Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia de U(VI) .

III.9.1.1.- Modo Operatorio.

Se han trazado las curvas intensidad-potencial correspondientes a la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión UO_2^{2+} , con objeto de comprobar las posibles repercusiones que su presencia puede introducir, con vistas a obtener las condiciones óptimas para su determinación precipitométrica como ferrocianuro insoluble, con el empleo del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ como indicador electroquímico. El montaje experimental empleado, ya fué descrito en III.4 con un sistema potencioestático clásico, mediante el empleo de diversos electrodos de trabajo que posteriormente podrán ser utilizados en la determinación del punto final de la valoración anteriormente descrita.

La solución a electrolizar se preparará según un esquema general como el propuesto a continuación:

Electrolito fondo 0,1 M

$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ o $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_3$ 0,1M

Tampón adecuado para conseguir el pH de trabajo

U(VI) c.s.p.c.d. (*)

H_2O c.c.p. 50 ml

Dentro del capítulo de electrolitos fondo han sido estudiados el NO_3K , ClK y NO_3Na como los más característicos, a fin de asegurar el transporte de la mate-

(*) c.s.p.c.d cantidad suficiente para la concentración deseada.

El pH de trabajo no fué en ningún caso superior a 3, ya que la formación de las diversas formas hidroxiladas del catión UO_2^{2+} producen distorsiones en las curvas correspondientes. Análogamente tampoco se han empleado medios ácidos con concentraciones superiores a 1N, ya que se produce la lenta descomposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ con formación de Azul de Prusia, que altera notablemente los resultados obtenidos.

Así pues el rango óptimo de pH para la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión UO_2^{2+} , es el comprendido entre 1 y 3, por lo que es en este intervalo en el que se ha procedido a la realización de las curvas voltamperométricas correspondientes.

Se han empleado tampones a base de ácidos CCl_3COOH y CH_2ClCOOH y sus sales potásicas o sódicas correspondientes, para pH superiores a la unidad. El pH=1 se obtenía directamente por dilución adecuada del ácido mineral correspondiente.

La concentración deseada de U(VI) se conseguía a partir de soluciones madres que en concentración aproximadamente 0,05M se prepararon con $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o de $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ambos reactivos de calidad "para análisis", y que fueron factorizados con MnO_4K , previa reducción a U(IV) mediante el reductor de Jones según el procedimiento que se describe a continuación.

Valoración de U(VI): La primera limitación que el reductor de Jones presentaba en nuestro caso, procede del hecho que éste no debe emplearse en soluciones nítricas ya que este ión se reduciría a hidroxilamina y a otros com-

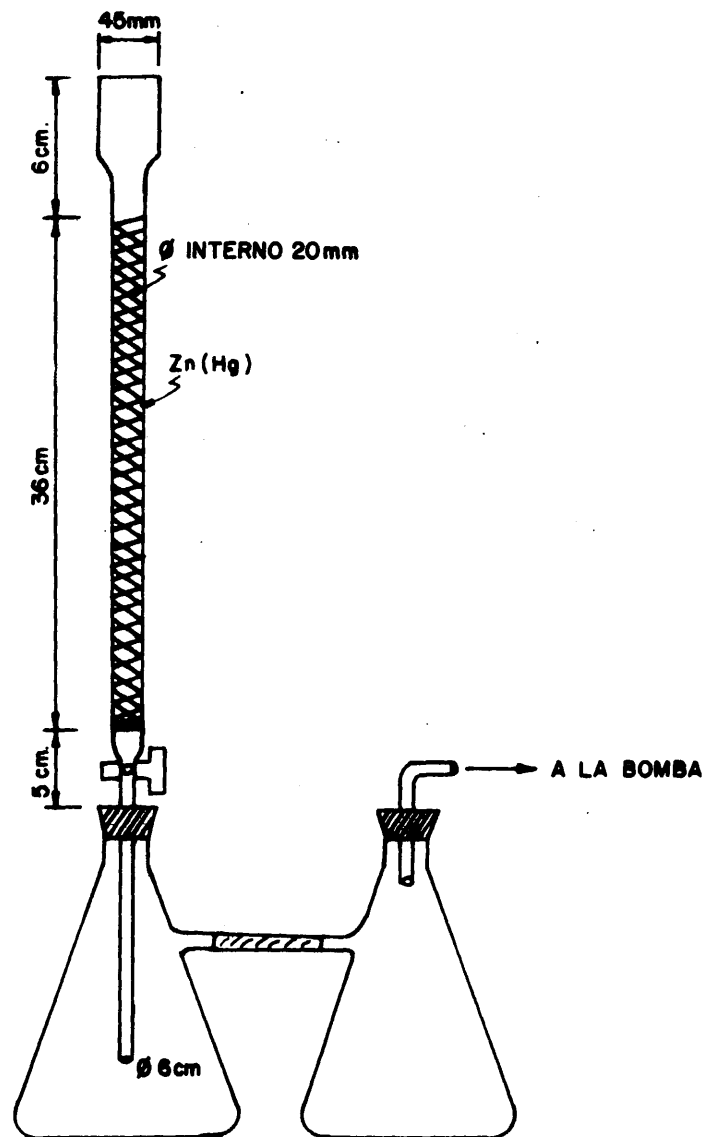
puestos más complejos, que reaccionarían con el permanganato potásico empleado como reactivo valorante; asimismo debía evitarse la presencia de materia orgánica (acetatos), por lo que ninguna de las soluciones preparadas anteriormente son en principio susceptibles de ser valoradas por este procedimiento.

Para soslayar estas dificultades, se tomaron - alicuotas conteniendo aproximadamente 200 mg de U(VI), y se llevaron a sequedad. Se lavan las paredes del vaso de precipitados donde se ha llevado a cabo dicha operación, con unos 5 ml de agua destilada, agregándose posteriormente con precaución 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, y calentándose hasta la aparición de humos blancos. Se repite esta operación dos veces más, diluyéndose posteriormente hasta alcanzar un porcentaje del 5% en volumen de SO_4H_2 , con lo que la solución esté lista para ser pasada - por el reductor de Jones.

El dispositivo empleado en nuestro caso se recoge en la Fig. 30 con las dimensiones aproximadas del material empleado.

La columna de cinc amalgamado está mantenida - por una placa perforada de vidrio fritado cubierta con una lana de vidrio. El tubo, que continua por debajo de la llave, pasa a través de un tapón de goma que ajusta a un kitasatos de 500 ml. Es conveniente conectarlo a otro similar, en serie con la trompa de vacío, de modo que si se produce un retroceso del agua, no se malogre la determinación.

El cinc amalgamado se preparó de la siguiente - forma (129):



**FIG.30 -DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LA
REDUCCION DEL U(VI)**

Se toman unos 30 gr. de cinz granulado de 20-30 mallas, en un vaso de precipitados, y se cubre con una solución de cloruro mercúrico al 2% agitándose durante 10 minutos.

Se separa la solución por decantación, lavándose tres veces con agua también por decantación. El cinz amalgamado resultante debe tener un lustre brillante, parecido al de la plata. Se va añadiendo lentamente a la columna llena de agua, hasta el comienzo de la parte ensanchada de la misma.

A continuación se lava el cinz con unos 50 ml de agua destilada, empleando una succión suave. Caso de que no vaya a utilizarse inmediatamente, se deja lleno de agua, para evitar la formación de sales básicas, debido a la oxidación atmosférica, que alteran la superficie reductora.

Antes de emplearse el reductor debe activarse, llenando la parte ensanchada de la columna, de unos 50 ml de capacidad, con SO_4H_2 2N, estando la llave cerrada. Posteriormente se deja que el ácido penetre en la columna lentamente, hasta el nivel superior del cinz repitiéndose esta operación dos veces. El reductor está así en condiciones de ser empleado.

Es conveniente realizar un ensayo en blanco, antes de efectuar la reducción de la solución de uranio a determinar, haciendo pasar volúmenes de ácido y agua iguales a los que se emplearon en su preparación.

En ningún caso el volumen de MnO_4K 0,01N, empleado en el ensayo en blanco fué superior a los 0,25 ml, si bien éste debe restarse del volumen de la solución de permanganato empleado en la valoración del uranio.

Como es bien conocido, una parte del uranio se reduce a uranio trivalente (U^{3+}), por lo que es necesario burbujear una corriente de aire durante unos diez minutos por la solución obtenida, con lo que el color verde oscuro y sucio obtenido, cambia a verde manzana claro, propio de las sales uranosas (U^{4+}).

Se titula la solución con MnO_4K 0,01N, previamente factorizada con sal de Mohr de manera que:

1 ml de MnO_4K 0,01N = 1,190 mg de uranio

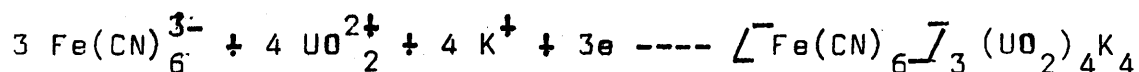
Se ha intentado la valoración del U(VI) obtenido con $Cr_2O_7K_2$, en presencia de diversos indicadores redox, como difenilamina y difenilbencidina, si bien en la aplicación de dichos indicadores hemos encontrado a veces resultados irregulares, como consecuencia de virajes poco netos y reproducibles en el punto final de valoración, por lo que se ha preferido el empleo del MnO_4K como valorante, a pesar de los conocidos inconvenientes de dicho reactivo.

III.9.1.2.- Discusión de los resultados.

Así pues una vez concluida la preparación de la solución a electrolizar, según el esquema anteriormente indicado, se procedía al trazado de las curvas intensidad potencial correspondientes, a partir del potencial mixto determinado por los sistema $Fe(CN)_6^{3-}/H_2O$, para, posteriormente, aplicar un barrido de potencial hacia valores negativos, a una velocidad de 0,15 v/min.

Las curvas correspondientes a la reducción del ión $Fe(CN)_6^{3-}$, en medio nítrico y NO_3K como electrolito

soporte se encuentran reunidas en la Fig. 31. En dicha figura puede apreciarse de una parte la barrera de potencial correspondiente a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadido en exceso y de otra, la aparición de una corriente de difusión de altura proporcional a la concentración del U(VI) en disolución según:



a un potencial más oxidante, lo que prueba que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ es en este caso más fácil, como consecuencia de la formación de un compuesto insoluble, como el $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]_3 (\text{UO}_2)_4 \text{K}_4$, siendo el desplazamiento de dicho potencial proporcional al producto de solubilidad - condicional de dicha sal.

Las curvas registradas en la Fig. 32 y que corresponde al mismo sistema, si bien en medio clorhídrico y con ClK como electrolito fondo, presentan un hábito totalmente análogo con desplazamiento de los potenciales - a los cuales la intensidad se anula proporcionales a la concentración de uranio en disolución. En este caso puede observarse, como las intensidades de difusión determinadas son ligeramente menores que las obtenidas en medio nítrico para las mismas concentraciones de catión, por lo que parece lógico pensar que la determinación amperométrica del uranio deba hacerse en medio nítrico, ya que de esta manera la sensibilidad del método debe ser "a priori" superior.

Sobre la posibilidad de reducción directa del U(VI) sobre el electrodo de platino, según:

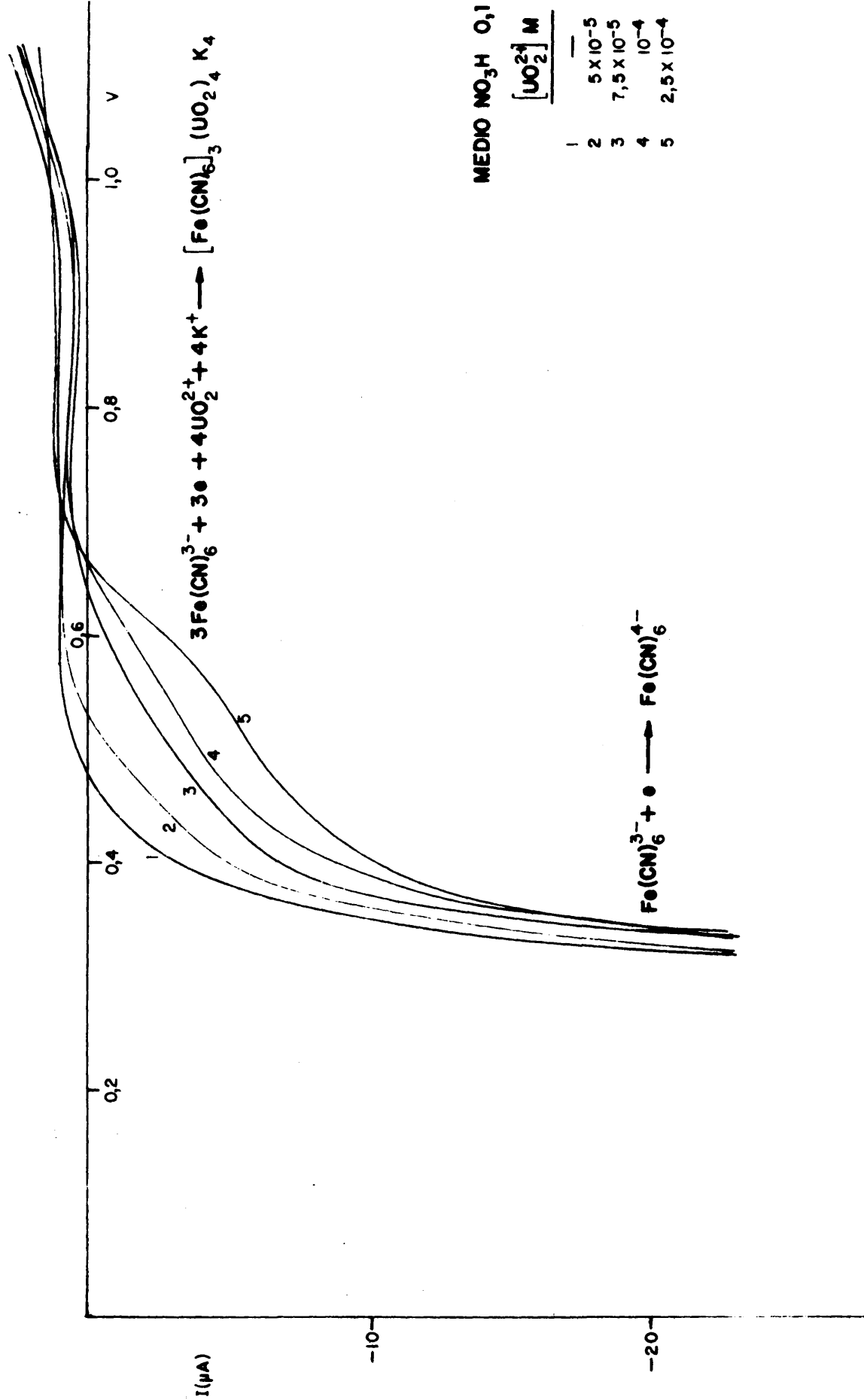


FIG. 31 — CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+}

ELECTROLITO FONDO N K 0,1 M

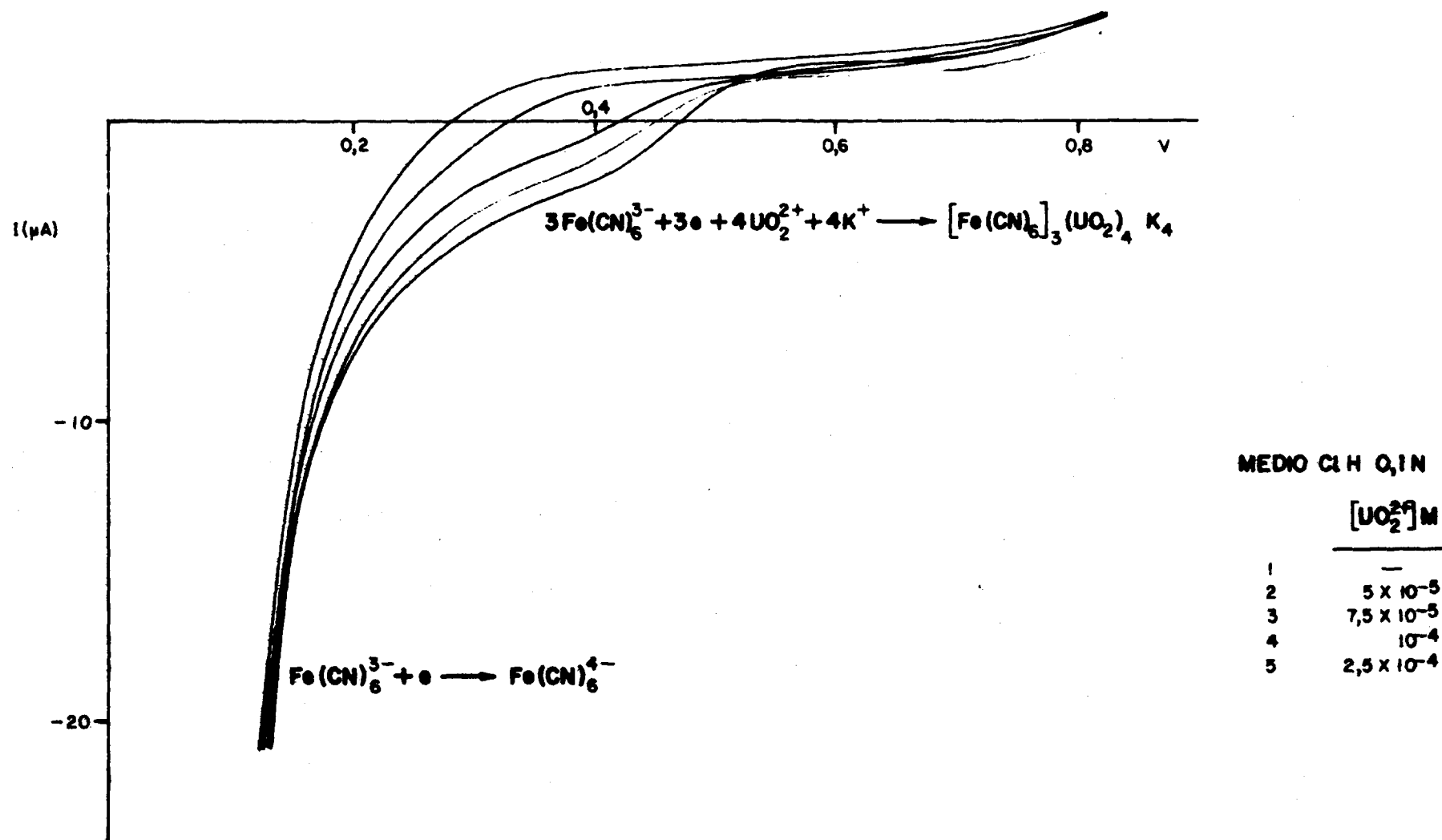
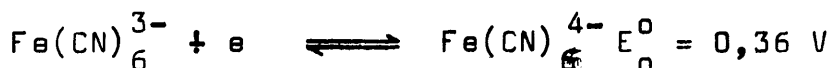


FIG.32-CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+}

ELECTROLITO FONDO Cl K 0,1 M



diremos que, dicha reacción no es posible, ya que la barrera de potencial correspondiente a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadido en exceso, es decir:



marca el límite de electroactividad del sistema, impidiendo la consecución de potenciales más reductores.

El estudio de la influencia del pH en el hábito de las curvas obtenidas, y por ende en la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de U(VI) , se ha resumido en la Fig. 33, donde puede apreciarse los diferentes resultados obtenidos para una misma concentración de catión en disolución, 10^{-4} ión at. gr./l. Puede observarse como a $\text{pH}=1$ se obtiene la máxima diferencia entre el potencial de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ solo y en presencia de UO_2^{2+} , al mismo tiempo que la onda de difusión correspondiente presenta un hábito más cercano al clásico, siendo su altura superior a la obtenida para los otros pH de trabajo, por lo que puede considerarse dicho pH como el óptimo -

paralelamente a cabo el estudio del sistema que se propone. Ya expusimos en el correspondiente apartado teórico, cómo el desplazamiento del potencial de reducción del ión hexacianoferrato (III) en presencia de un catión capaz de formar un compuesto insoluble con su forma reducida, era proporcional al producto de solubilidad de dicho compuesto. En este sentido, cualquier parámetro experimental capaz de influir sobre este producto de solubilidad debe ser tenido en cuenta en vistas a conseguir que dicho desplazamiento sea máximo. Dentro de estos pa-

rámetros, cabe destacar la fuerza iónica del medio de reacción, que, según la serie de experiencias realizadas por Bellomo y colaboradores (130), puede hacer variar el pPs del ferrocianuro de uranio obtenido desde 29,6 en medio NO_3K 1M a 33,5 cuando dicha fuerza iónica es debida a una concentración 0,1M en NO_3K . De ahí que de una manera sistemática se haya empleado dicha concentración de electrolito soporte para la realización de las curvas voltamperométricas correspondientes. Dichos autores comprueban la influencia de la temperatura de trabajo en la solubilidad del compuesto obtenido, llegando a concluir que al aumentar esta lo hace también el pPs correspondiente, de manera que pasa de 33,5 a 25°C a 34,3 para los 50 °C, por lo que dicha variable ha de ser considerada en el estudio del sistema que nos ocupa.

En la Fig. 34 se recogen diversas curvas intensidad-potencial realizadas a diferentes temperaturas, observándose cómo a medida que la temperatura de trabajo aumenta, la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ es más fácil como consecuencia de la mayor estabilidad del compuesto formado. Podría pensarse que con el simple aumento de la temperatura de trabajo, puede mejorarse notablemente la sensibilidad de las diferentes valoraciones potenciométricas y amperométricas basadas en estas curvas, si bien este posible efecto beneficioso queda en parte compensada por la descomposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en medio ácido y en caliente, con desprendimiento de CNH y formación de ferrocianuro férrico, que altera profundamente los resultados obtenidos.

Así pues, la posición relativa de las curvas voltamperométricas obtenidas pueden alterarse, basándo-

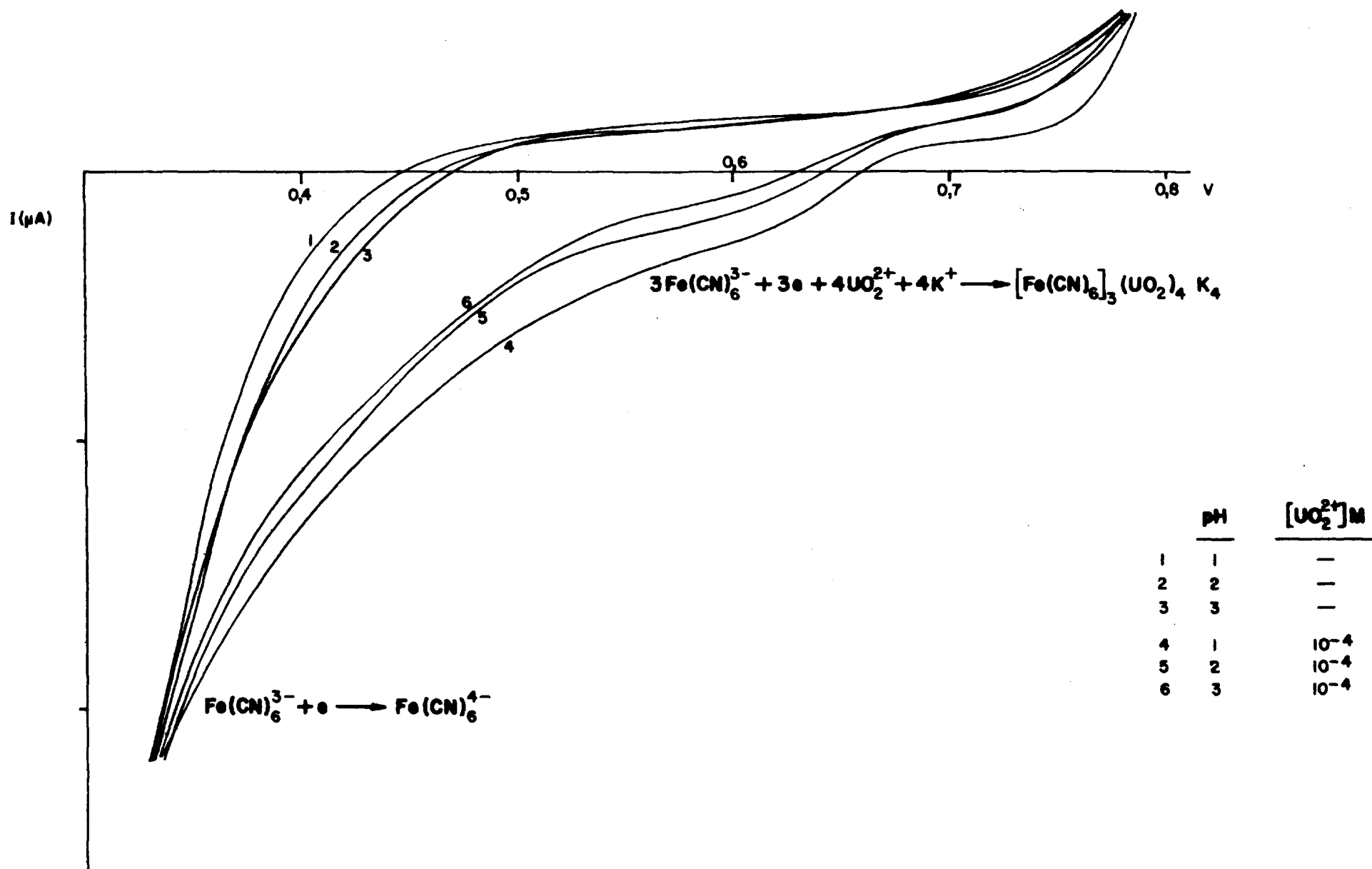


FIG.33—CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $Fe(CN)_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+} A DIFERENTES pH

ELECTROLITO FONDO NO_3K 0,1M

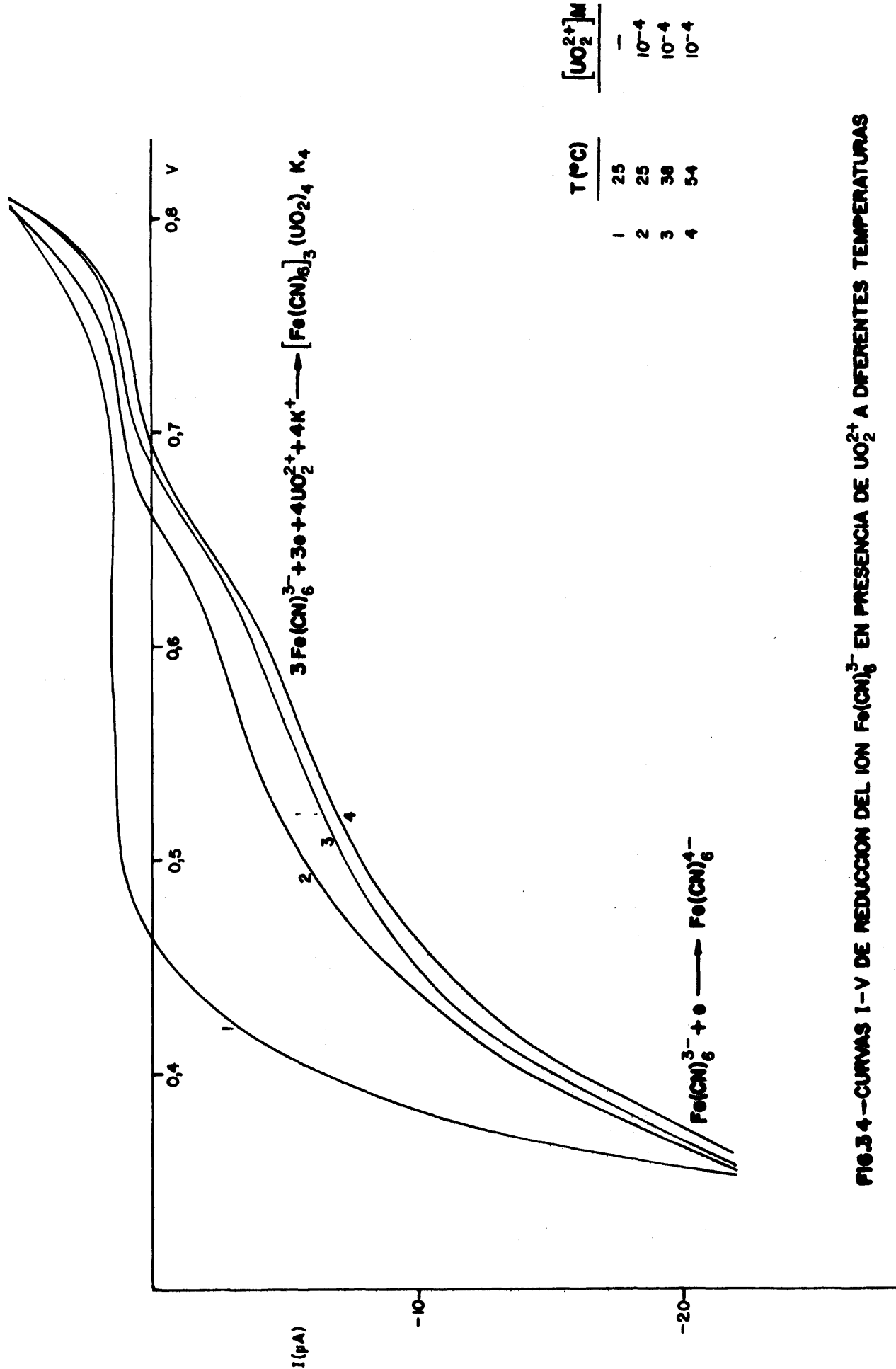


FIG.3.4.—CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE UO_2^{2+} A DIFERENTES TEMPERATURAS

se siempre en el producto de solubilidad condicional del compuesto obtenido.

La estequiometría propuesta para el ferrocianuro de uranio, con una relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{UO}_2^{2+} = 3/4$, ha sido ampliamente corroborada a lo largo de las diferentes valoraciones realizadas, así como por análisis directo por vía clásica del precipitado obtenido (III. 11). La presencia del ión potasio en la sal obtenida, la hace más insoluble lo cual es muy satisfactorio en nuestras condiciones de trabajo.

En el caso que en la solución a electrolizar el ión potasio no estuviera presente, parece acertado pensar que la estequiometría del compuesto formado no fuera la misma, por lo que dicho compuesto no será tan insoluble. En este sentido se han trazado las curvas intensidad-potencial correspondientes, empleando para ello NO_3Na como electrolito soporte y $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_3$ como solución generadora del ión ferricianuro a reducir en cada caso. Surgió en este punto una dificultad accesoria, puesto que dicha sal no se encuentra fácilmente en el Comercio, por lo que hubo necesidad de prepararla.

Fueron varios los métodos ensayados a fin de lograr su síntesis; así, se precipitó en medio fuertemente ácido el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ con la intención de ser convenientemente neutralizado con NaOH , si bien se producía la descomposición del mismo con formación simultánea de Azul de Prusia, por lo que el método hubo de ser rechazado. Análogos resultados se obtuvieron al intentar precipitar cuantitativamente el potasio del ferricianuro con sodio-tetrafenilboro, según.



si bien la elevada concentración del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_3$ a obtener, aproximadamente 0,2M, dificultaba dicha reacción, observándose además la presencia de potasio en el producto obtenido.

Los mejores resultados se consiguieron en este caso a partir de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_4$ que fué oxidado cuantitativamente con H_2O_2 en tampón acético-acetato de pH=4,5 y a 50 °C. En estas condiciones dicha valoración puede ser seguida potenciométricamente, obteniéndose el correspondiente $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_3$ en una concentración y pureza óptimas para ser empleado en el trazado de las correspondientes curvas voltamperométricas, según se recoge en la Fig. 35.

Se observa en este haz de curvas, un hábito - muy semejante al obtenido en medios potásicos, si bien - los desplazamientos obtenidos en los potenciales mixtos son inferiores a los anteriormente conseguidos a pesar - de emplear concentraciones de catión superiores, lo cual confirma la hipótesis anteriormente expuesta de que el compuesto que se forma en estas condiciones según:



es menos estable.

En definitiva podemos concluir, que el medio de reacción tiene en este caso una importancia decisiva en la composición del producto obtenido y en consecuencia influye también en las curvas obtenidas, por lo que dicho medio ha de ser tenido en cuenta a la hora de prever la posible aplicación de estas curvas voltamperométricas.

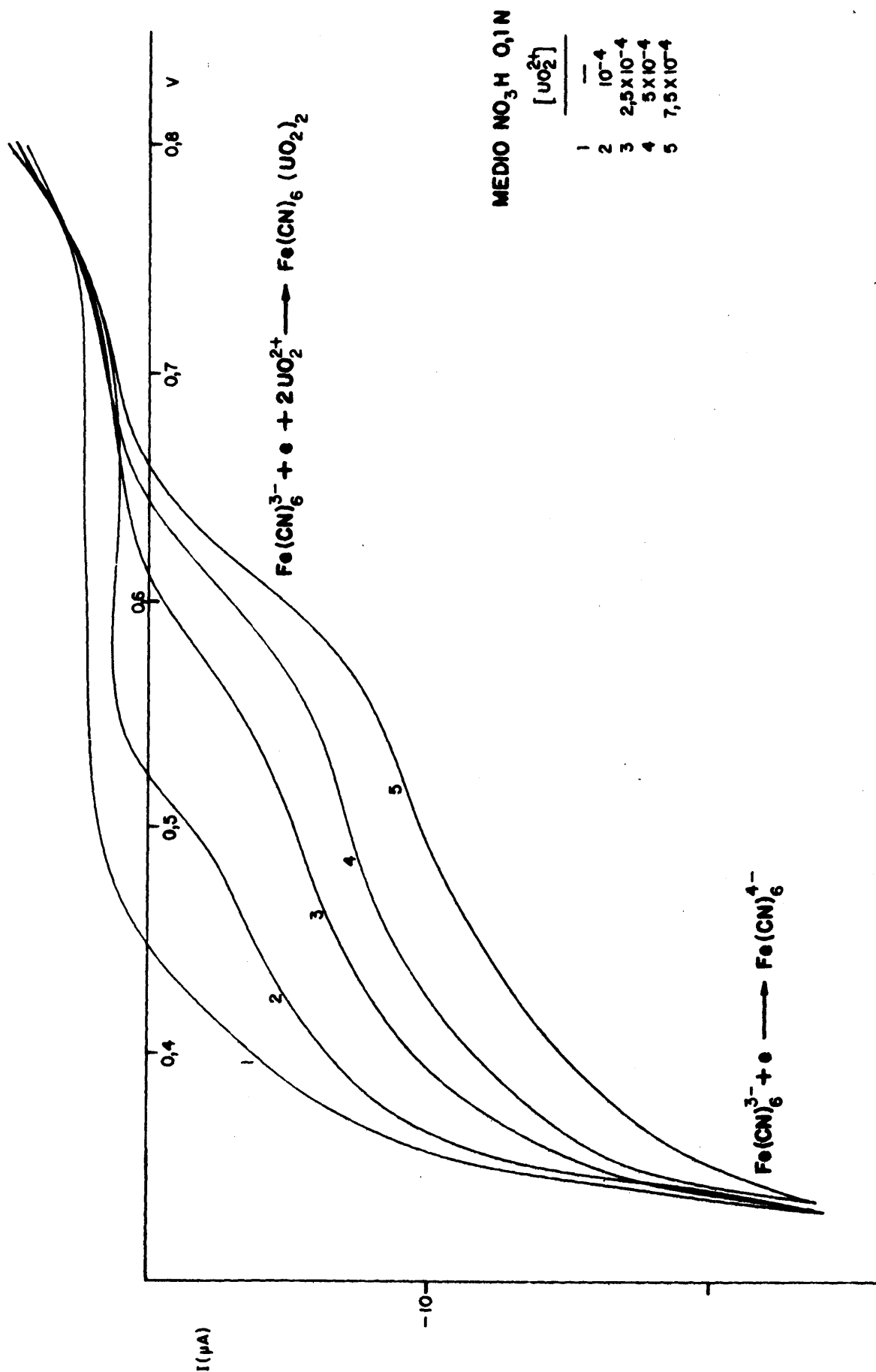


FIG. 3.5 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE UO_2^{2+}

ELECTROLITO FONDO NaNO_3 0,1M

A lo largo del presente estudio, se ha empleado como único electrodo de trabajo uno de platino pulido. El uso de otros electrodos de distinta naturaleza, origina curvas diferentes que son características del electrodo utilizado. En nuestro caso se ha recurrido al empleo de electrodos de grafito y aluminio que originan curvas muy diferentes para nuestro sistema electroquímico. En la Fig. 36 se reúnen dichas curvas obtenidas sobre estos tres electrodos, de disoluciones iguales con una concentración en $U(VI)$ de 5×10^{-4} ión at.gr./l.

Puede observarse cómo los hábitos de las curvas obtenidas sobre grafito y platino no difieren mucho entre sí, produciéndose desplazamientos prácticamente iguales en el potencial, si bien la altura de la onda de difusión correspondiente es superior en el caso de grafito, como consecuencia de su mayor superficie real.

Cuando el electrodo empleado es de aluminio, las curvas $i-V$ que se obtienen se difieren notablemente de las encontradas con anterioridad, ya que las diferencias de potencial medidas son muy superiores, así como las corrientes residuales encontradas en oxidación.

El empleo de dicho electrodo, de conservación delicada y escasa reproducibilidad, estará especialmente indicado en aquellos métodos de valoración que exijan el empleo de electrodos de distinta naturaleza (potenciometría a intensidad nula, a resistencia constante, etc.), para los cuales la combinación grafito-aluminio o platino-aluminio debe dar, al menos teóricamente, excelentes resultados.

Al intentar la reducción del $Fe(CN)_6^{3-}$ en presencia de elevadas concentraciones de $U(VI)$, las curvas

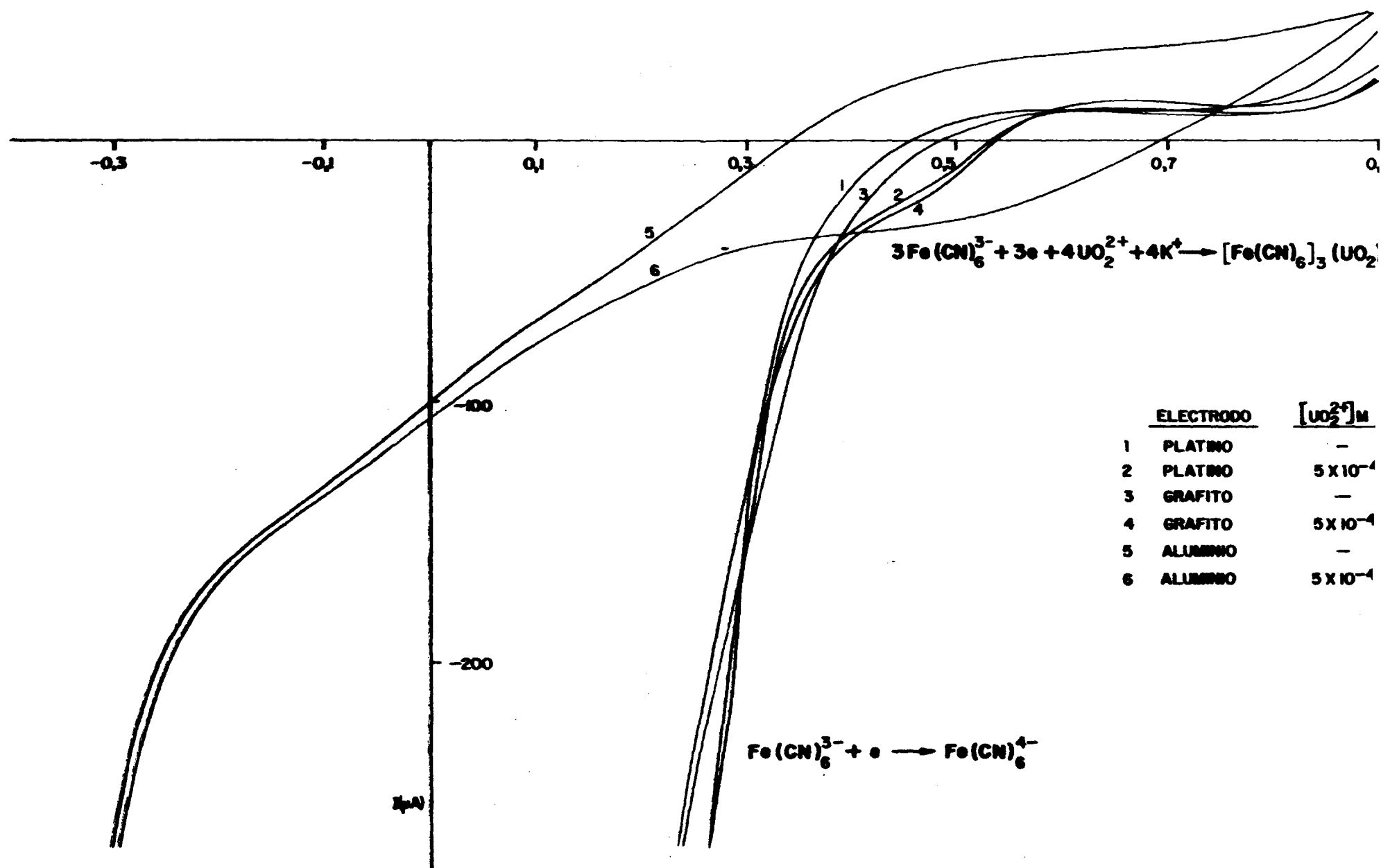


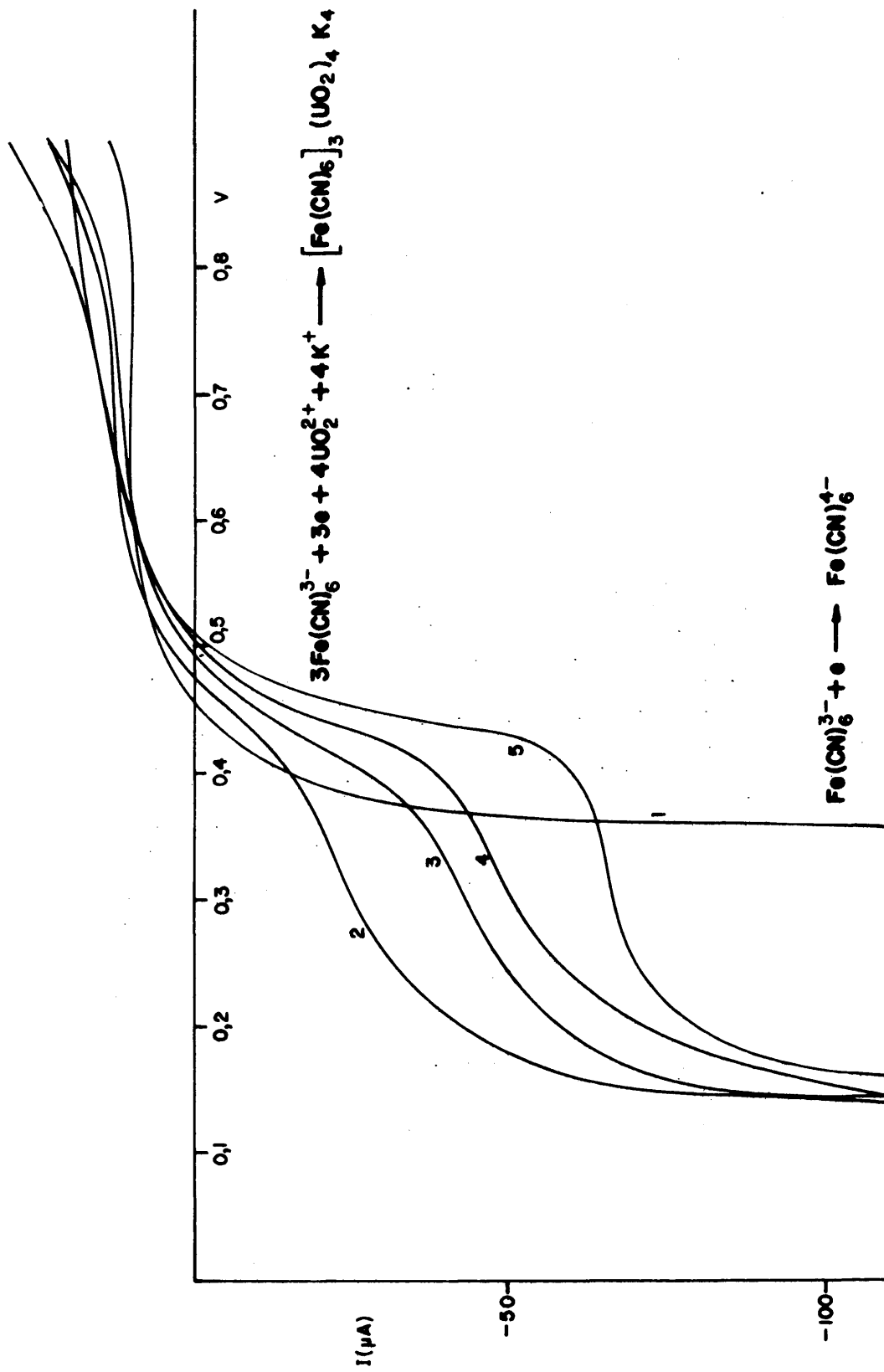
FIG. 36—CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+} SOBRE DIFERENTES ELECTRODOS

obtenidas no guardan relación alguna con las anteriormente halladas, ya que en estas condiciones se produce el fenómeno que denominaremos "de pasivación" del electrodo, como consecuencia del recubrimiento del mismo de una película de color pardo característico de ferrocianuro de uranio.

En la Fig. 37 puede observarse el fenómeno anteriormente descrito, registrándose un ligero desplazamiento del potencial de aparición de la barrera de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, ya que en este caso dicha reducción tiene lugar sobre un electrodo de platino totalmente recubierto de una película adherente y compacta del ferrocianuro insoluble que altera su naturaleza.

Estas mismas circunstancias se recogen en la Fig. 38 en la que puede observarse que aunque mínimos, los desplazamientos sufridos por los potenciales mixtos, son proporcionales a la concentración de catión en disolución, mientras que la corriente límite de difusión no se observa en este caso. La barrera de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ tampoco se aprecia, obteniéndose una intensidad prácticamente constante en la curva registrada, - hasta llegar a valores de potenciales negativos donde se produce la reducción de los protones del medio ácido tamponado.

En definitiva puede preverse la posibilidad de formación de una capa de ferrocianuro de uranio depositada sobre el electrodo, que si bien en principio no es beneficiosa para la determinación de dicho catión según los métodos clásicos, puede ser la base para intentar dicha determinación mediante voltamperometría de redisolución del depósito salino formado.



	$[\text{UO}_2^{2+}] \text{ M}$
1	0
2	$7,5 \times 10^{-4} \text{ M}$
3	10^{-3}
4	$2,5 \times 10^{-3}$
5	5×10^{-3}

FIG.37 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+}
FENOMENO DE LA PASIVACION

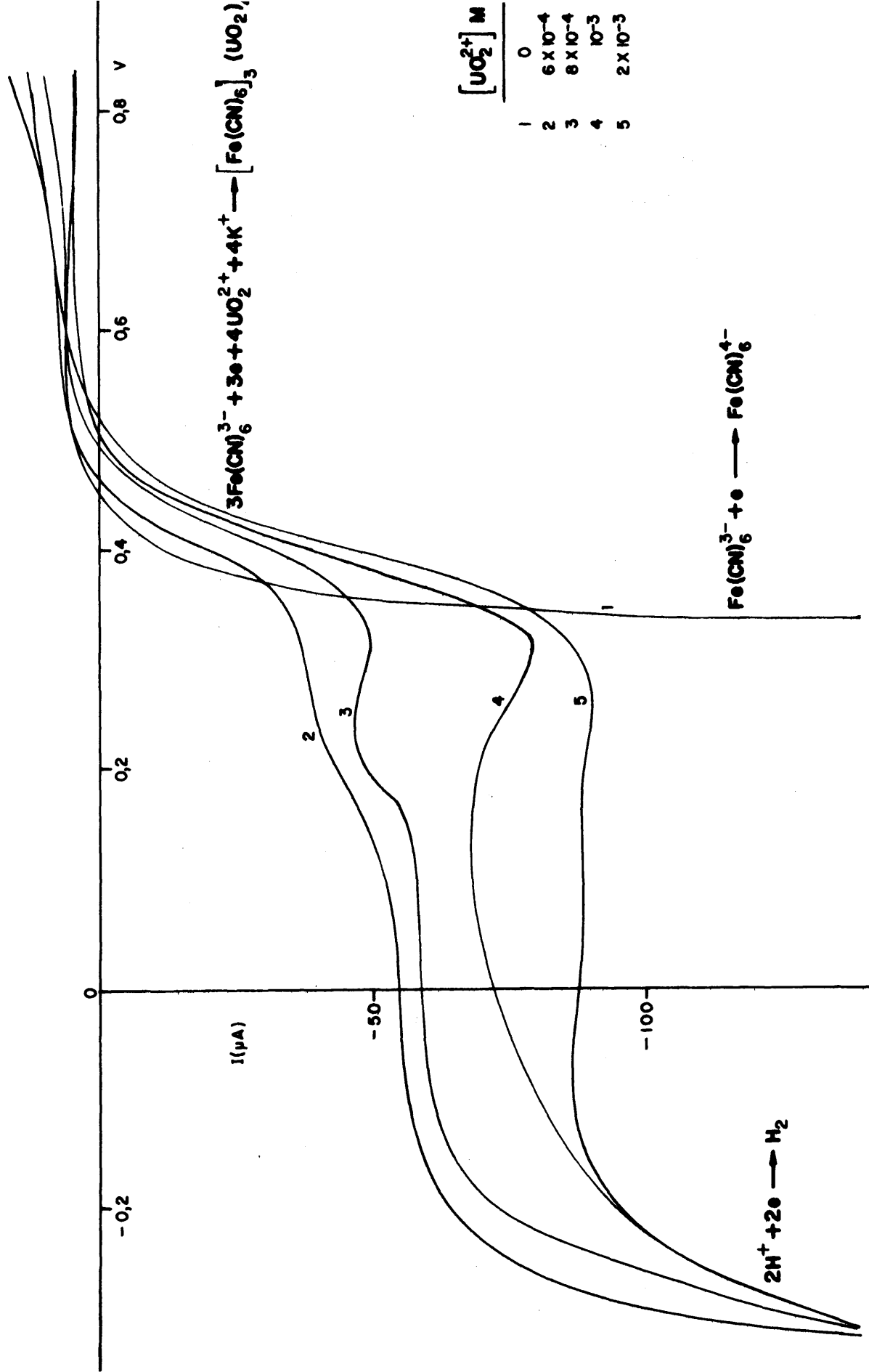


FIG.3.8 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+}
 FENOMENO DE LA PASIVACION

III.9.2. Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia de $\text{Zr}(\text{IV})$.

III.9.2.1.- Modo operatorio.

Utilizando el montaje experimental descrito en III.4, se ha procedido a realizar un estudio de la posible influencia del $\text{Zr}(\text{IV})$ en la reducción del ión hexacianoferrato(III), con el fin de prever la posibilidad de utilización de las curvas intensidad-potencial obtenidas, en la predicción de los métodos electroquímicos indicadores.

Para el trazado de las curvas voltamperométricas correspondientes, se buscaba inicialmente aquel potencial al cual la intensidad sea nula, para proceder luego a un barrido de potencial en sentido decreciente con objeto de cubrir cualquier fenómeno observable en reducción.

La preparación de la solución de trabajo se ha realizado teniendo en cuenta que, en todos los casos, las variables a determinar, como son las intensidades de difusión y las diferencias de potencial obtenidas, han de ser un reflejo del $\text{Zr}(\text{IV})$ en disolución. Es por esto, - por lo que la concentración relativa del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ha de ser muy superior a la del catión a determinar, con objeto de que la reacción fundamental, simbolizada por:



esté limitada en todos los casos por la concentración de $\text{Zr}(\text{IV})$. De aquí que la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en

la solución de trabajo, haya sido como mínimo cien veces superior a la del catión a determinar.

La solución que va a ser objeto de electro-
lisis se preparaba con una concentración 0,2M para el
electrolito soporte empleado.

El pH de trabajo se ajustaba mediante el em-
pleo de tampones adecuados de manera que en ningún ca-
so sea superior a 3, ya que se produciría la p \dot{r} ecipita-
ción del hidróxido correspondiente, ni inferior a la uni-
dad, ya que se provocaría la descomposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$
alterándose en este caso los resultados obtenidos.

El pH =1 se obtenía directamente por dilución
adecuada del ácido mineral correspondiente. Para pH su-
periores, se ha recurrido al empleo de los ácidos CCl_3COOH
y CH_2ClCOOH con sus sales sódicas correspondientes que
originan las condiciones óptimas para llevar a cabo este
estudio.

El volumen final de la solución de trabajo fué
en todos los casos de 50 ml, ya que era el más adecuado
para las células de electrolisis utilizadas, el mismo -
tiempo que con dicho volumen se conseguía una agitación
mecánica de la solución prácticamente homogénea, lo cual
tiene importancia en la consecución en regímenes de di-
fusión estacionaria.

III.9.2.2.- Discusión de los resultados.

El primer parámetro experimental estudiado ha
sido el pH de trabajo; para ello se han electrolizado di-
versas soluciones con diferentes pH a fin de comparar los
resultados obtenidos entre sí. En la Fig.39 se reúnen las

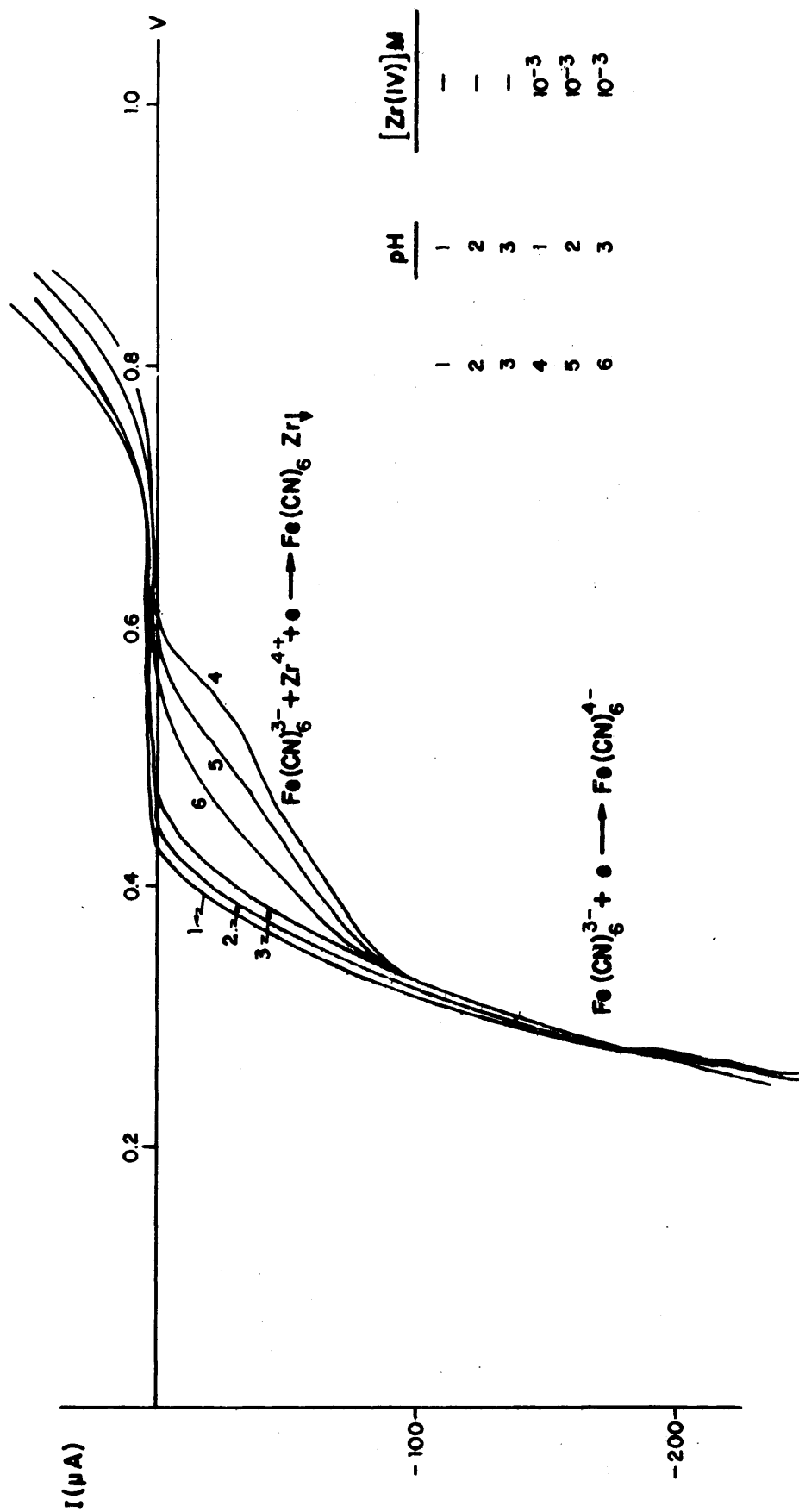


FIG. 39—CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Zr(IV)
 A DIFERENTES pH

diferentes curvas obtenidas, observándose en todos los casos del mismo hábito. La presencia de Zr(IV) hace que el sistema $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ se haga más oxidante, con la aparición de una onda de difusión aproximadamente a $\pm 0,58 \text{ V}$ (C.E.S.C.), cuya altura es máxima a $\text{pH} = 1$, al igual que el desplazamiento del potencial obtenido.

Podemos concluir pues, que dicha acidez parece ser la más adecuada para llevar a cabo este estudio.

La influencia de la concentración de Zr(IV) en disolución ha sido el siguiente parámetro experimental a considerar. Para ello, y en las condiciones establecidas hasta ahora como óptimas, se procedió a reducir el ión Fe(CN)_6^{3-} en presencia de concentraciones crecientes de catión en disolución. Los resultados obtenidos se resumen en la Fig. 40, en la que puede apreciarse cómo a medida que aumenta dicha concentración, la reducción del ferricianuro se lleva a cabo más fácilmente, de manera que una concentración de $\text{Zr(IV)} = 10^{-3} \text{ M}$ produce un desplazamiento del potencial determinado superior a los 200 mV , por lo que la valoración precipitométrica del circonio como ferrocianuro insoluble podrá, en principio, ser seguida potenciométricamente.

Las intensidades de difusión obtenidas son proporcionales también a la concentración de analito en el intervalo estudiado, esto es se cumple la ley de Fick, por lo que dicha valoración precipitométrica será susceptible de ser seguida también amperométricamente.

Cuando el medio de reacción está conseguido con ácido nítrico, las curvas voltamperométricas halladas, Fig. 41, presenta un hábito totalmente análogo, por lo que se pueden colegir las mismas conclusiones. En

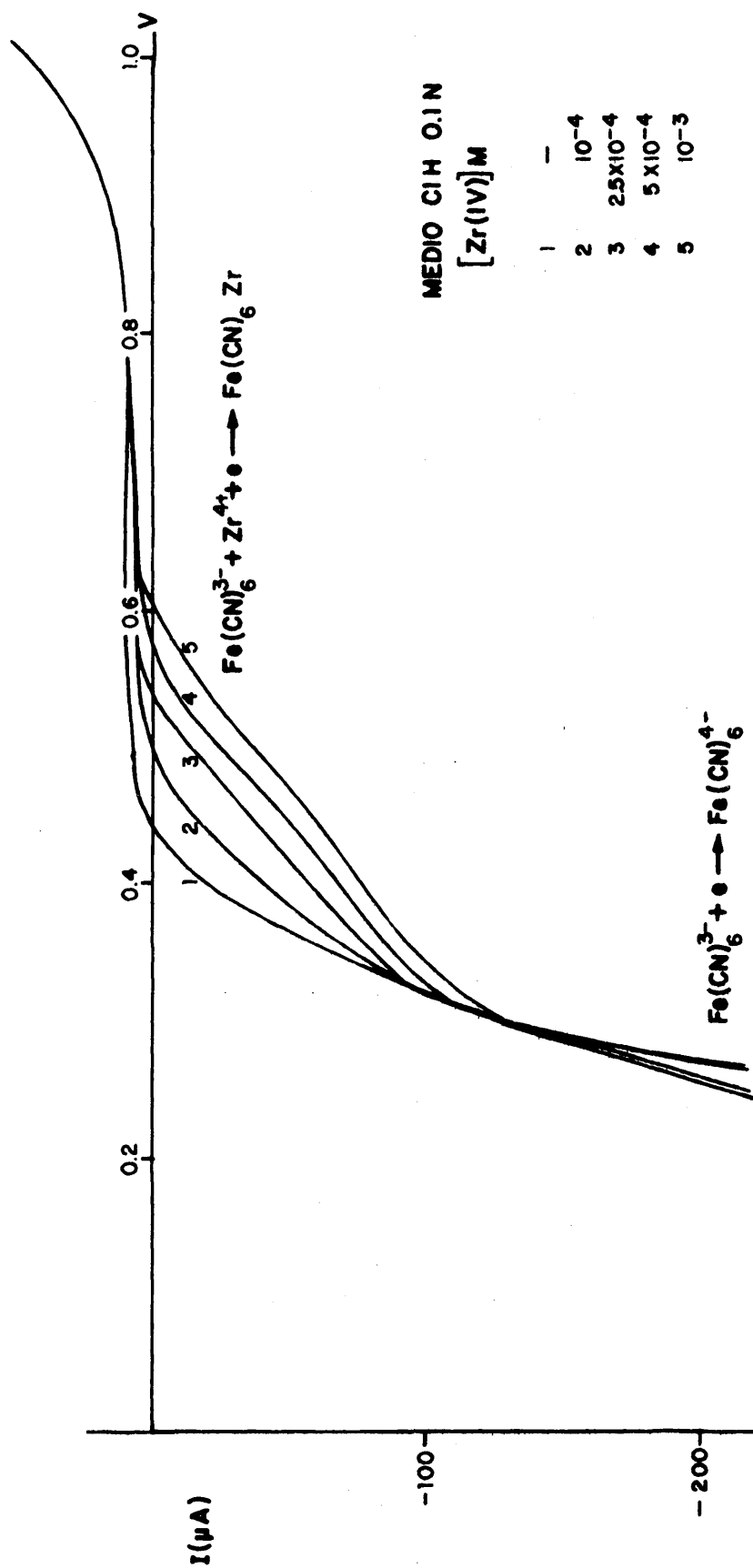


FIG. 40-CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Zr(IV)

ELECTROLITO FONDO C1H 0.2 M

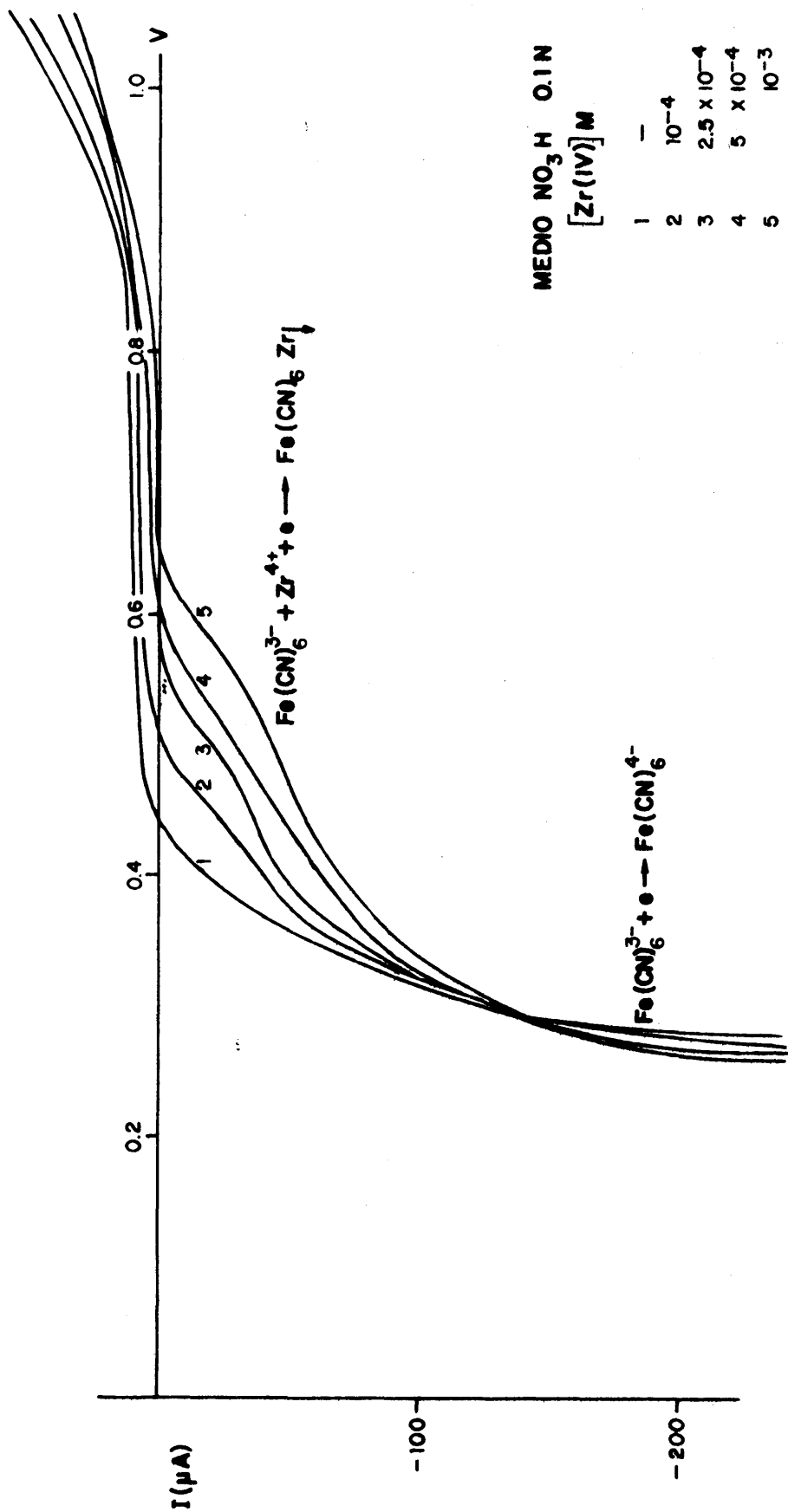


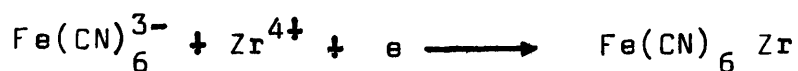
FIG.41-CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Zr(IV)

ELECTROLITO FONDO NO_3K 0.2M

cualquier caso las ondas de difusión obtenidas no presentan el aspecto clásico descrito para las mismas, con intervalos de potencial a lo largo de los cuales la intensidad medida es constante. La explicación a este hecho, cabe buscarla en la dificultad intrínseca de reducción de un anión como el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ según se expuso ya en el correspondiente apartado, al mismo tiempo que se produce la formación de una fina película de ferrocianuro de circonio sobre el electrodo de trabajo, que si bien es conductora en estas condiciones experimentales, produce una alteración en la naturaleza del mismo, lo que provoca distorsiones en las curvas registradas.

Al igual que en el caso del U(VI), la temperatura de trabajo puede influir sobre el producto de solubilidad condicional del compuesto formado, por lo que se ha estudiado también en este caso la repercusión de dicho parámetro experimental sobre las curvas obtenidas. En la Fig. 42 se han resumido algunas de estas curvas, observándose un desplazamiento hacia potenciales más oxidantes a medida que aumenta dicha temperatura, para una concentración fija de catión en disolución. Así pues, puede considerarse éste un sencillo procedimiento de aumentar la sensibilidad del método que se propone, puesto que las intensidades de difusión y las diferencias de potencial determinado, son proporcionalmente mayores que las obtenidas a temperatura ambiente.

En todos los casos la reacción electroquímica producida, se ha expresado según:



si bien experimentalmente hemos comprobado, y se demos-

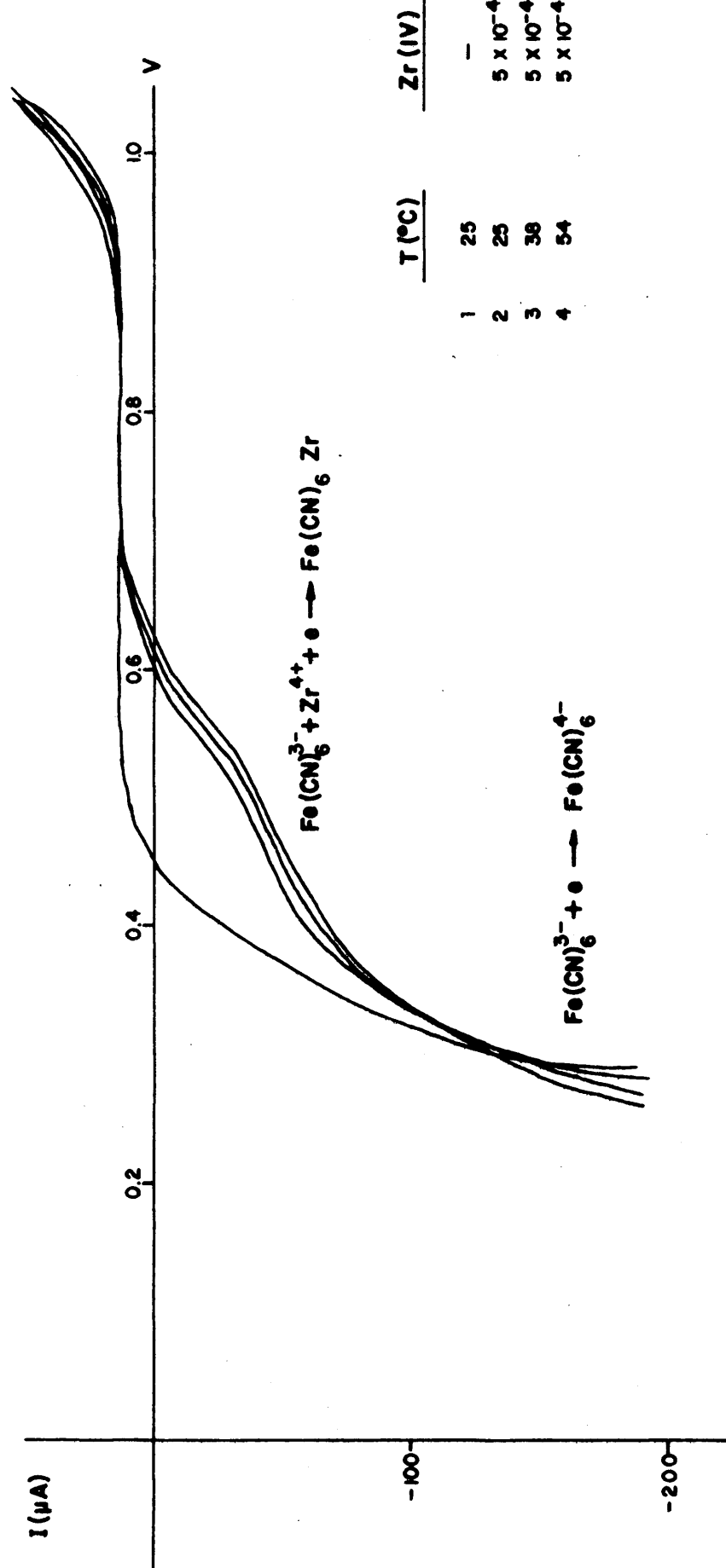


FIG A2 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Zr(IV)
 A DIFERENTES TEMPERATURAS

trará en el lugar correspondiente, que dicha reacción es algo más complicada ya que se encuentra una relación $\text{Zr}^{4+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 3$ para el producto obtenido. Dado que la estequiometría del compuesto formado no tiene en este caso una influencia decisiva para la explicación de las curvas obtenidas, es por lo que se ha supuesto una relación sencilla entre los componentes de la sal formada.

Por último se ha estudiado la posible influencia sobre las curvas registradas, del empleo de otros - electrodos de trabajo como grafito y aluminio, ya que, como describimos anteriormente, pueden tener gran utilidad práctica. Las curvas correspondientes se agrupan en la Fig. 43, donde estan detalladas en cada caso los hábitos característicos.

Los electrodos de grafito y platino, dan origen a curvas prácticamente análogas. Las corrientes residuales anódicas son en el caso del grafito superiores, como consecuencia de su mayor porosidad que le confiere una superficie real muy superior. Los potenciales mixtos determinados son muy semejantes, por lo que ambos electrodos darán resultados muy concordantes, en las curvas de valoración potenciométricas.

En cuanto a la corriente de difusión registrada, se observa que es superior la obtenida sobre el de platino, por lo que, en principio, dicho electrodo parece ser el más adecuado para llevar a cabo las valoraciones amperométricas.

Las curvas obtenidas sobre un electrodo de aluminio ofrecen un hábito diferente, ya que las corrientes residuales en oxidación son muy superiores, mientras que la altura de la onda de difusión correspondiente es

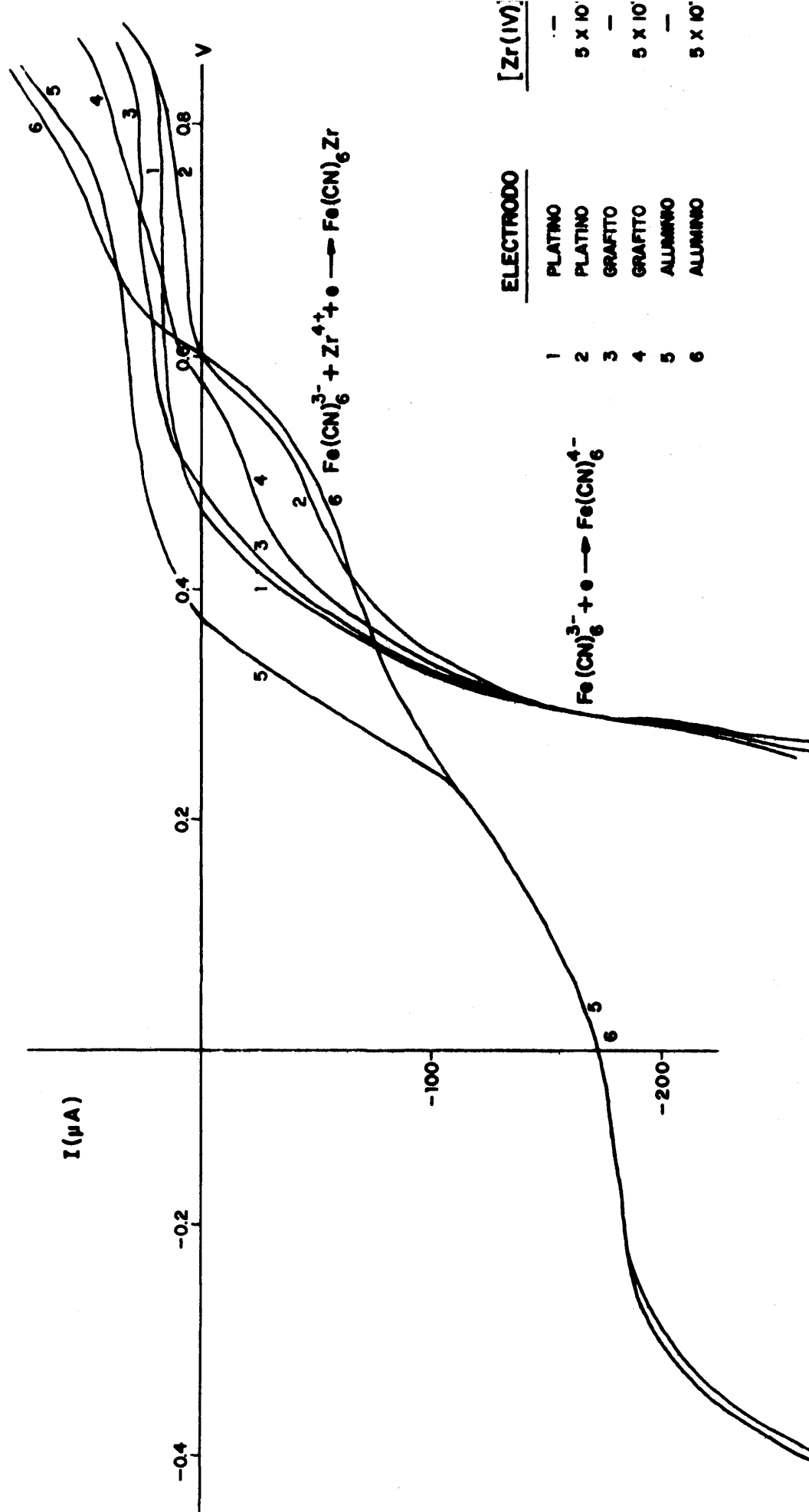


FIG. 43 — CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $Fe(CN)_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE $Zr(IV)$
 SOBRE DIFERENTES ELECTRODOS

prácticamente igual a la obtenida sobre platino. La barra de potencial de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ tiene en este caso una pendiente más suave, uniéndose a la correspondiente a la reducción de los protones del medio ácido tamponado. En definitiva este electrodo podrá ser utilizado en combinación con cualquiera de los anteriormente estudiados, para aquellas determinaciones basadas en el empleo de electrodos indicadores de diferente naturaleza.

Cuando la concentración de $\text{Zr}(\text{IV})$ es elevada, las curvas I-V obtenidas reflejan un fenómeno análogo al de la pasivación, esto, es el electrodo de trabajo se recubre de una gruesa película de ferrocianuro de circonio, Fig. 44, que hace que los resultados obtenidos se alejen de toda previsión teórica. En efecto, puede observarse - que, cuando la concentración de $\text{Zr}(\text{IV})$ es moderada, aparece la correspondiente intensidad de difusión proporcional a dicha concentración, con desplazamiento del potencial mixto determinado a valores más positivos como era de prever. Cuando dicha concentración aumenta, los valores de potencial medidos se desplazan en sentido contrario como consecuencia de la pasivación del electrodo que dificulta la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Las intensidades registradas decrecen progresivamente, ya que el depósito formado se va haciendo menos conductor, por lo que puede concluirse la necesidad de no alcanzar tan elevadas concentraciones, ya que los resultados obtenidos en las determinaciones - basadas en estas curvas, no serían válidas.

El límite de electroactividad del sistema viene impuesto en este caso por la barrera de potencial del medio ácido de trabajo.

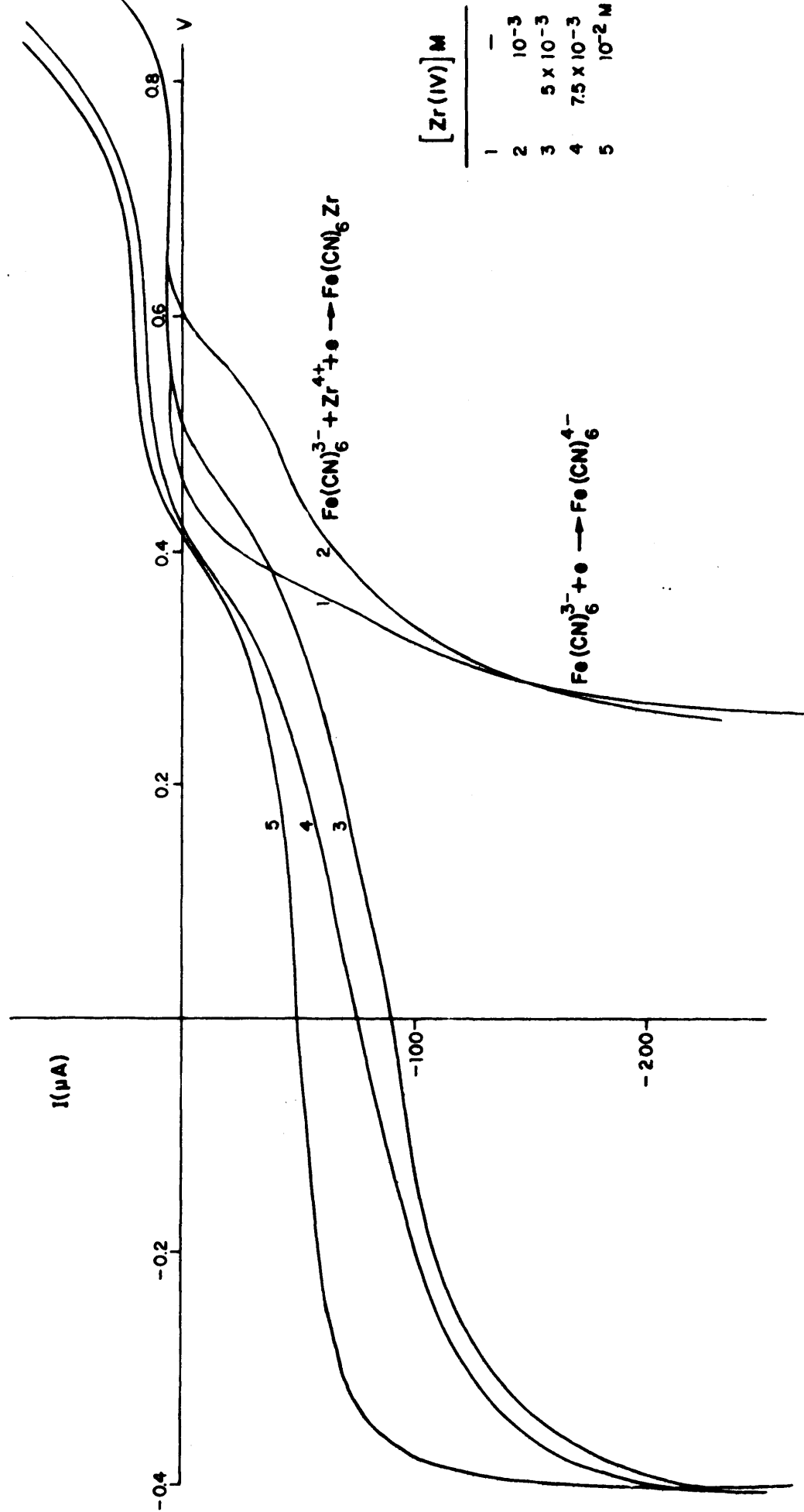


FIG. 4.4 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $Fe(CN)_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE $Zr(IV)$
 FENOMENO DE LA PASIVACION

Esta propiedad del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zr}$ de adherirse al electrodo de platino, con depósito que pueden ser conductores en función de las condiciones experimentales, es la base para su posible determinación por redisolución - anódica, ya que la concentración del catión a determinar puede realizarse sobre el electrodo de trabajo en forma de sal insoluble, por lo que dicha posibilidad habrá de ser tomada en cuenta en su momento.

III. 9.3.- Estudio experimental de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$.

III.9.3.1.- Modo Operatorio.-

Tratamos en este apartado de estudiar las variaciones, que en la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ introduce la presencia de ión $\text{Th}(\text{IV})$, capaz de formar una sal insoluble con la forma reducida del sistema. Se ha comprobado de un modo sistemático, la posible influencia de cada variable experimental que pudiera tener repercusión sobre el hábito de dichas curvas, con objeto de utilizarlas en la predicción de los métodos electroquímicos clásicos de análisis, así como de los métodos modernos.

El montaje experimental fué en todos los casos análogos al descrito en III.4. Los electrodos de trabajo empleados se hacen resaltar en cada caso.

Se ha trabajado a distintos pH, y con diferentes electrolitos fondo, siendo preparadas las soluciones de trabajo con composiciones como las descritas en los siguientes esquemas:

- A) 5 ml de NO_3K 1M
12,5 ml de NO_3H 0,4N
 $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ csp 0,2 M
 $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ 0,01 c.s.p.c.d (*)
 H_2O c.s.p.(**) 50 ml.

(*) c.s.p.c.d.= cantidad suficiente para la concentración deseada.

(**) c.s.p. = cantidad suficiente para.

- B) 5 ml de NO_3K 1M
25 ml de tampón $\text{Cl}_3\text{AcOH}/\text{Cl}_3\text{AcO}^-$ 0,1M, pH=2
 $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ c.s.p. 0,2M
 $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ 0,01M c.s.p.c.d.
 H_2O c.s.p. 50 ml
- C) 5 ml de NO_3K 1M
25 ml de tampón $\text{ClAcOH}/\text{ClAcO}^-$ 0,1M, pH = 3
 $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ c.s.p.c.d.
 H_2O c.s.p. 50 ml

No se han estudiado pH superiores a tres ya que a partir de dicha acidez comienza la aparición de las diversas formas hidroxiladas de Th^{4+} , y con ellas la alteración de las curvas intensidad-potencial.

En cuanto a los electrolitos fondo, ha sido el NO_3K el usualmente empleado, si bien se ha comprobado la influencia que el uso de ClK ó de SO_4K_2 pudieran tener, especialmente este último por la posibilidad, recogida en la bibliografía (131), de formar precipitados con el torio de fórmula $2\text{SO}_4\text{K}_2(\text{SO}_4)_2\text{Th}$, que provocaría la disminución en la concentración de torio libre en disolución.

En aquellos casos en que la obtención de las curvas intensidad-potencial se ha realizado a temperaturas superiores a la ambiental, se ha recurrido al empleo de células de electrolisis convenientemente termostatizadas, de manera que la solución de trabajo preparada según el esquema anteriormente indicado, se introducía en dicha célula hasta que alcanzaba la temperatura de trabajo y posteriormente, y en forma de producto sólido, se añadía el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ con objeto de minimizar su posible -

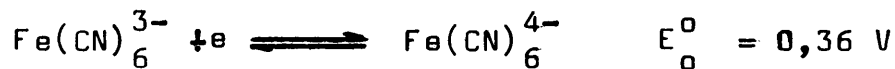
descomposición al tratarlo en medio ácido a elevadas temperaturas.

La concentración deseada de torio se conseguía en cada caso a partir de una solución 0,01M de $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ RA, que fue factorizada con AEDT de la misma concentración, a pH = 3 conseguido con un tampón monocloroacético/monocloroacetato, empleando naranja de xilenol como indicador volumétrico. El viraje producido en el punto de equivalencia, de rojo a amarillo, es lo suficientemente neto, como para asegurar una determinación precisa del punto de equivalencia.

III.9.3.2.- Discusión de los resultados.-

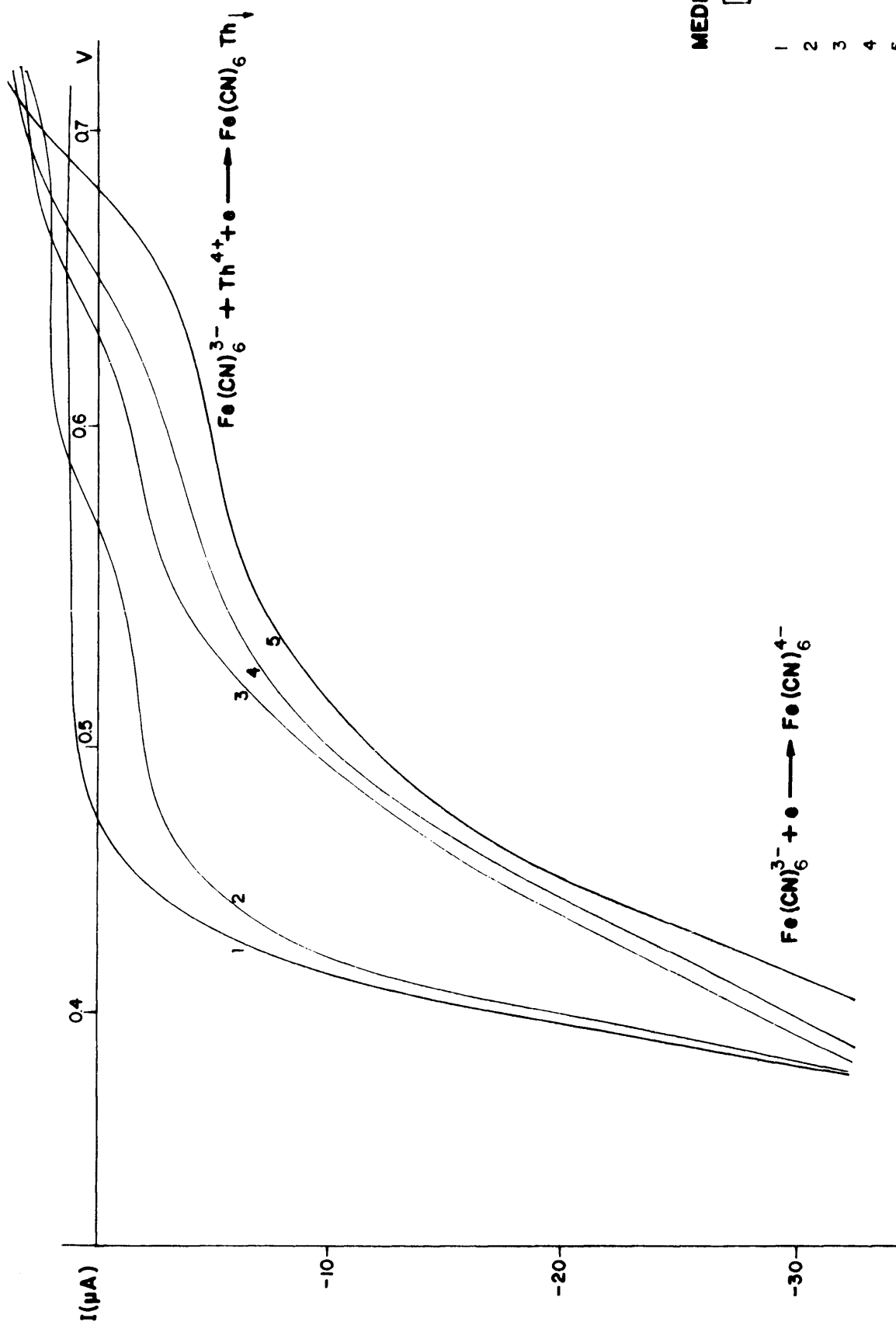
En la Fig. 45 hemos representado la influencia de la concentración de Th(IV) en la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, a un pH de 1 convenientemente tamponado, empleando NO_3K como electrolito fondo, para anular el efecto de la migración en el transporte de materia en la célula de electrolisis.

Puede observarse cómo a medida que aumenta la concentración del ión torio en disolución la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se realiza más fácilmente. En efecto la presencia de Th(IV), en la disolución donde tiene lugar la reacción:



favorece el desplazamiento del equilibrio según:





MEDIO NO_3H 0.1 N	
	$[\text{Th(IV)}] \text{ M}$
1	—
2	5×10^{-5}
3	2.5×10^{-4}
4	5×10^{-4}
5	7.5×10^{-4}

FIG. 4.3 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Th(IV)
 ELECTROLITO FONDO NO_3K 0.1M

ya que el valor del potencial normal condicionado de esta reacción viene influenciado por la formación de un producto sólido insoluble, tal que

$$E_1^0 = E_0^0 + 0,06 \text{ pPs}$$

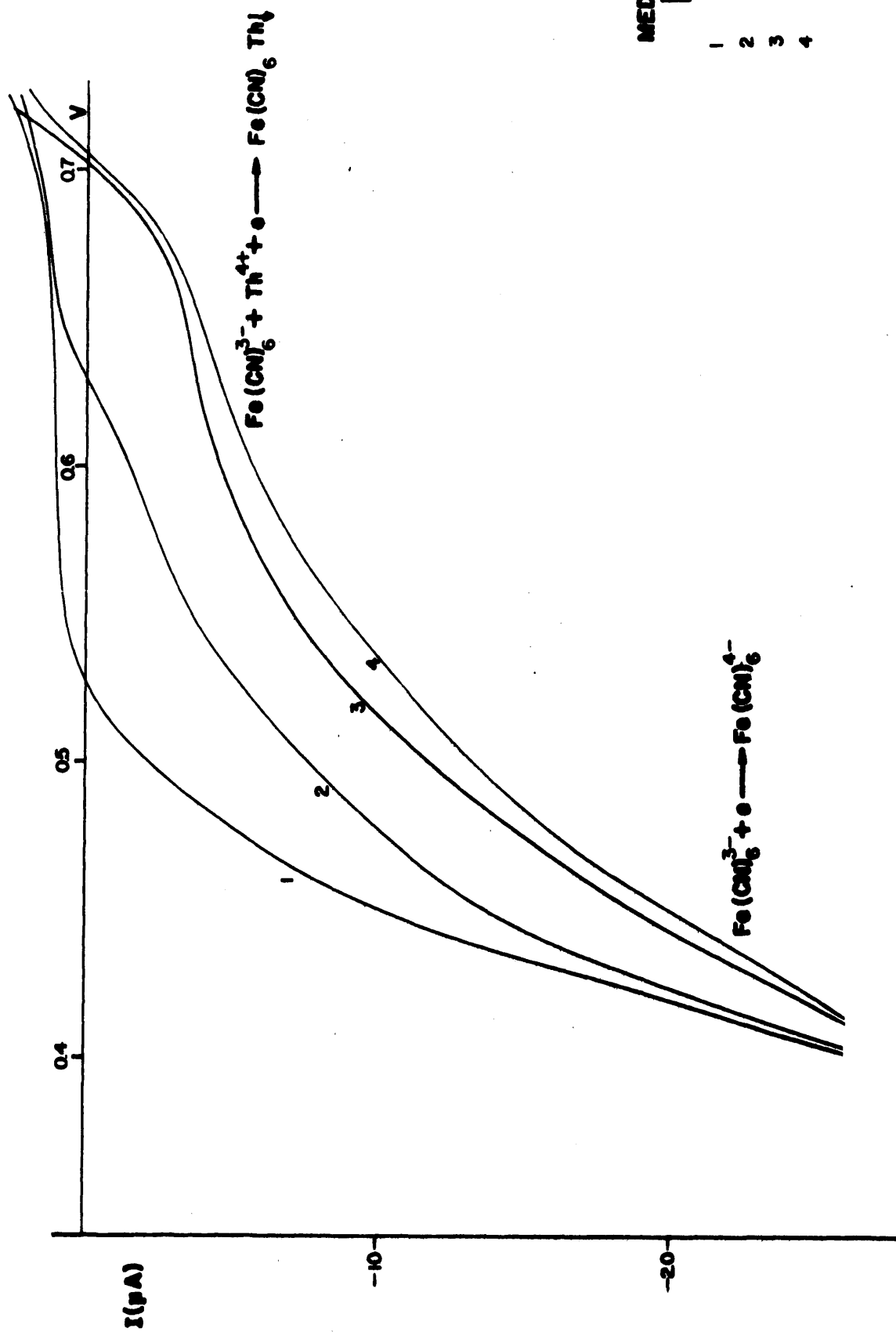
siendo pPs el cologaritmo del producto de solubilidad de dicho compuesto.

Se observa asimismo la aparición de una onda - de difusión, cuya altura es proporcional a la concentración de torio en la disolución de trabajo. Análogos resultados se consiguen cuando este estudio se realiza en medio clorhídrico y con ClK como electrolito fondo, Fig.46 si bien las intensidades de difusión medidas en este caso son ligeramente menores que las correspondientes al medio nítrico.

En una observación más cuidadosa de las curvas registradas puede comprobarse cómo las ondas de difusión obtenidas, no ofrecen el hábito clásico en las que se obtienen tramos de intensidad prácticamente constante hasta llegar a la correspondiente barrera de potencial.

En nuestro caso, dichas curvas presentan una - pronunciada pendiente, como consecuencia de la formación de una tenue capa de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$ alrededor del electrodo de trabajo, que cambia la naturaleza del mismo, por lo que se reproducen distorsiones en los hábitos de las curvas obtenidas.

Parece lógico pensar que cuanto mayor sea la concentración en disolución del catión capaz de formar el - ferrocianuro insoluble, mayor será el espesor de la capa que se adhiera al electrodo, por lo que la alteración -



MEDIO C1 H 0.1 N
 $[\text{Th(IV)}] \text{ M}$

- | | |
|---|----------------------|
| 1 | - |
| 2 | 5×10^{-4} |
| 3 | 7.5×10^{-4} |
| 4 | 10^{-3} |

FIG. 46.-CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Th(IV)
 ELECTROLITO FONDO C1 K 0.1 M

de su superficie será así mismo mayor.

Este fenómeno especie de "pasivación" del electrodo de trabajo se recoge en la Fig. 47 en la que hemos representado las diferentes curvas intensidad-potencial obtenidas en la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en presencia de concentraciones crecientes de $\text{Th}(\text{IV})$.

En la curva número 1 que representaría la solución fondo, se aprecia la barrera catódica correspondiente a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadido en exceso a la solución de trabajo.

Cuando la concentración de $\text{Th}(\text{IV})$ es de 10^{-3}M , se produce la aparición de una onda de difusión a potenciales más oxidantes según se anotó anteriormente. A medida que la concentración de catión aumenta, curva número 3, se produce el desplazamiento de dicha onda a potenciales más oxidantes, si bien en este caso no se obtiene la barrera de potencial correspondiente a la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, sino que la intensidad medida se mantiene prácticamente constante a lo largo de un elevado rango de potenciales, hasta llegar a $-0,3\text{ V}$ (vs ECS), en que se produce la reducción de los protones del medio ácido tamponado, sobre el electrodo de trabajo.

Si la concentración de catión aumenta, el hábito obtenido es prácticamente el mismo, sufriendo la onda de difusión correspondiente un desplazamiento hacia potenciales positivos, proporcional al aumento de dicha concentración.

En ningún caso puede registrarse la barrera de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, ya que el $\text{Fe}(\text{CN})_6$ Th adherido al electrodo de trabajo, altera cada vez más su naturaleza,

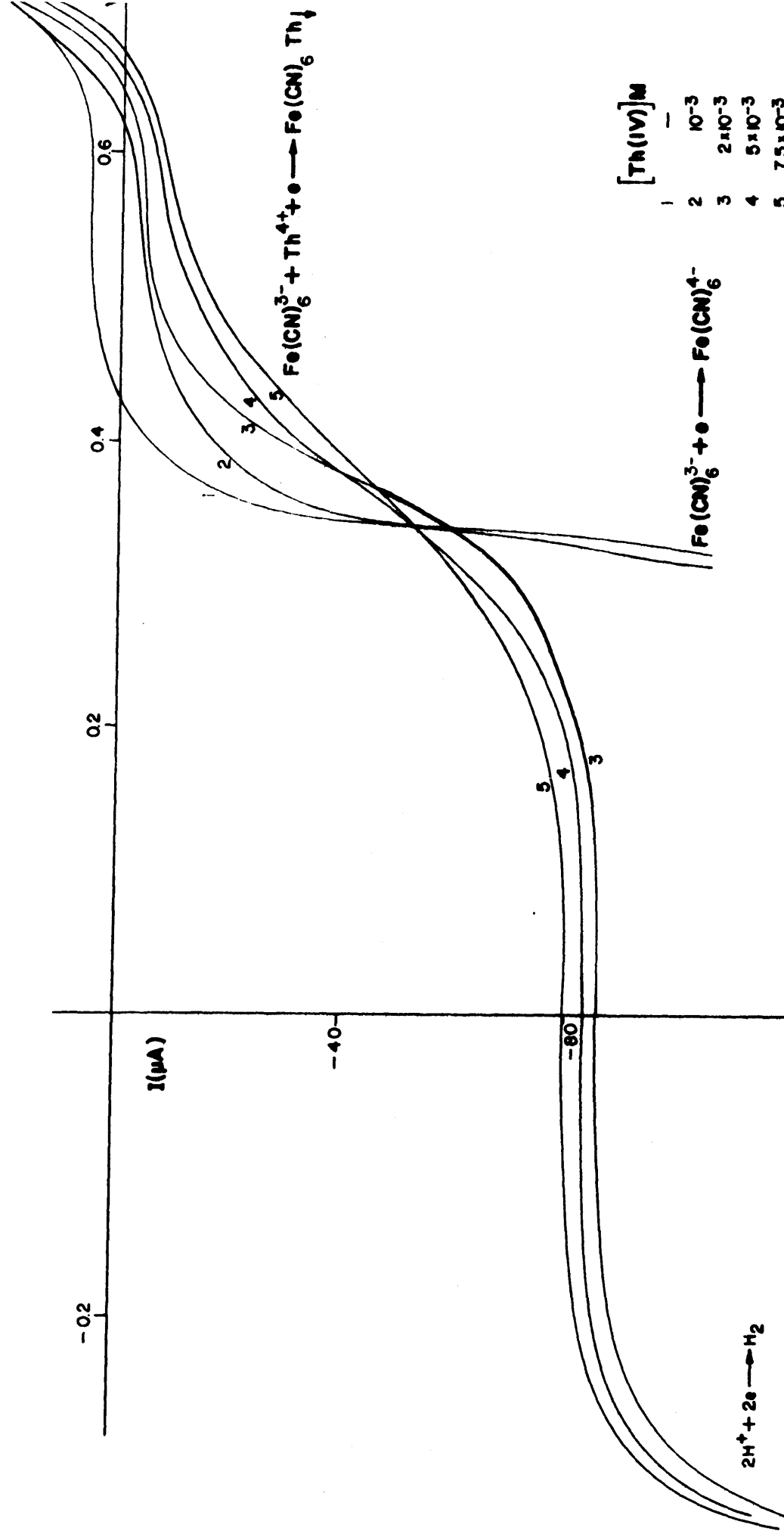


FIG. 47 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $Fe(CN)_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE $Th(IV)$

FENOMENO DE LA PASIVACION

siendo la película formada a su alrededor menos conductora, ya que la intensidad que se mide va disminuyendo progresivamente.

A la vista de estos resultados puede concluirse la conveniencia de no alcanzar estas elevadas concentraciones de Th(IV) en disolución, al objeto de evitar la pasivación del electrodo.

Podría pensarse en influir sobre la naturaleza del depósito formado, modificando la velocidad del barrido del potencial al que se realizan las curvas estudiadas. El resultado experimental se recoge en la Fig. 48, en la que se ha representado la reducción del ión Fe(CN)_6^{3-} en presencia de una concentración $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Th(IV) , variando la velocidad de barrido aplicado. Se observa como en ambos casos se produce la pasivación del electrodo ya que no se obtiene la barrera de potencial correspondiente al exceso de hexacianoferrato (III), y que según se observó anteriormente se registra a $\pm 0,4 \text{ V}$ (vs ECS) en un electrodo de platino brillante.

Cuando la velocidad aplicada es de $0,15 \text{ V/min.}$ se observa el inicio de dicha barrera, si bien se produce a continuación una disminución en la intensidad medida como consecuencia del recubrimiento del electrodo de una película de $\text{Fe(CN)}_6\text{Th}$. En este caso dicho depósito es parcialmente conductor por lo que se produce la posterior aparición de la barrera de potencial, si bien se registra a unos potenciales muy diferentes a los anteriormente obtenidos, como consecuencia del cambio producido en la naturaleza del electrodo de trabajo.

Se observa asimismo cómo el hábito característico en este caso, difiere notablemente del obtenido con

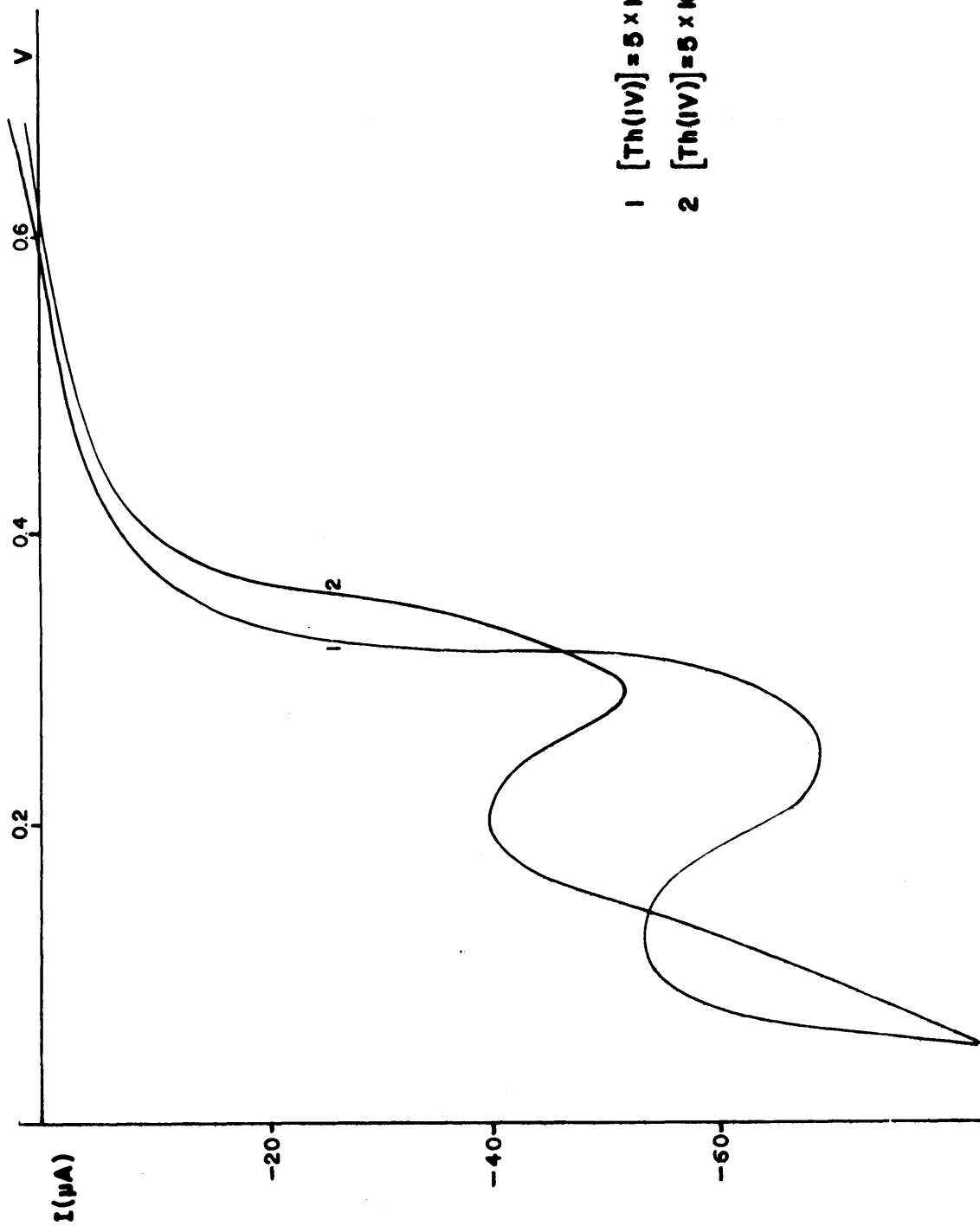


FIG. 48 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $Fe(CN)_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE $Th(IV)$
FENOMENO DE LA PASIVACION

anterioridad para esta misma concentración de Th(IV), curva 4 de la Fig. 47, confirmándose de esta forma la poca reproducibilidad de las curvas obtenidas cuando el electrodo de trabajo está sujeto al fenómeno de la pasivación, por lo que se recomienda en nuestras condiciones de trabajo no superar una concentración de Th(IV) de $30 \times 10^{-3} \text{ M}$ a fin de evitar dicho fenómeno.

Este estudio realizado en medio nítrico y con NO_3K de electrolito soporte, puede generalizarse para el caso que sea ClH el medio de reacción y ClK el fondo, ya que los resultados son análogos.

Una especial particularidad la ofrece el empleo del SO_4K_2 como electrolito indiferente, ya que según se desprende de la Fig. 49 no se produce en este caso la aparición de ningún tipo de onda de difusión, obteniéndose simplemente desplazamientos de las barreras de potencial hacia potenciales más oxidantes a medida que aumenta la concentración del Th(IV) en disolución.

Parece pues confirmarse la posibilidad anteriormente apuntada de que el torio esté complejado, por lo que las curvas obtenidas difieren notablemente de las previstas teóricamente, por lo que el SO_4K_2 debe considerarse como una sal interferente y su presencia debe ser evitada.

Como ya expusimos, el potencial normal condicional correspondiente a la reacción de reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de Th(IV), depende del producto de solubilidad del compuesto sólido formado, magnitud que es función además del pH puesto que hay que tener en cuenta los equilibrios ácido-base del anión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, por lo que

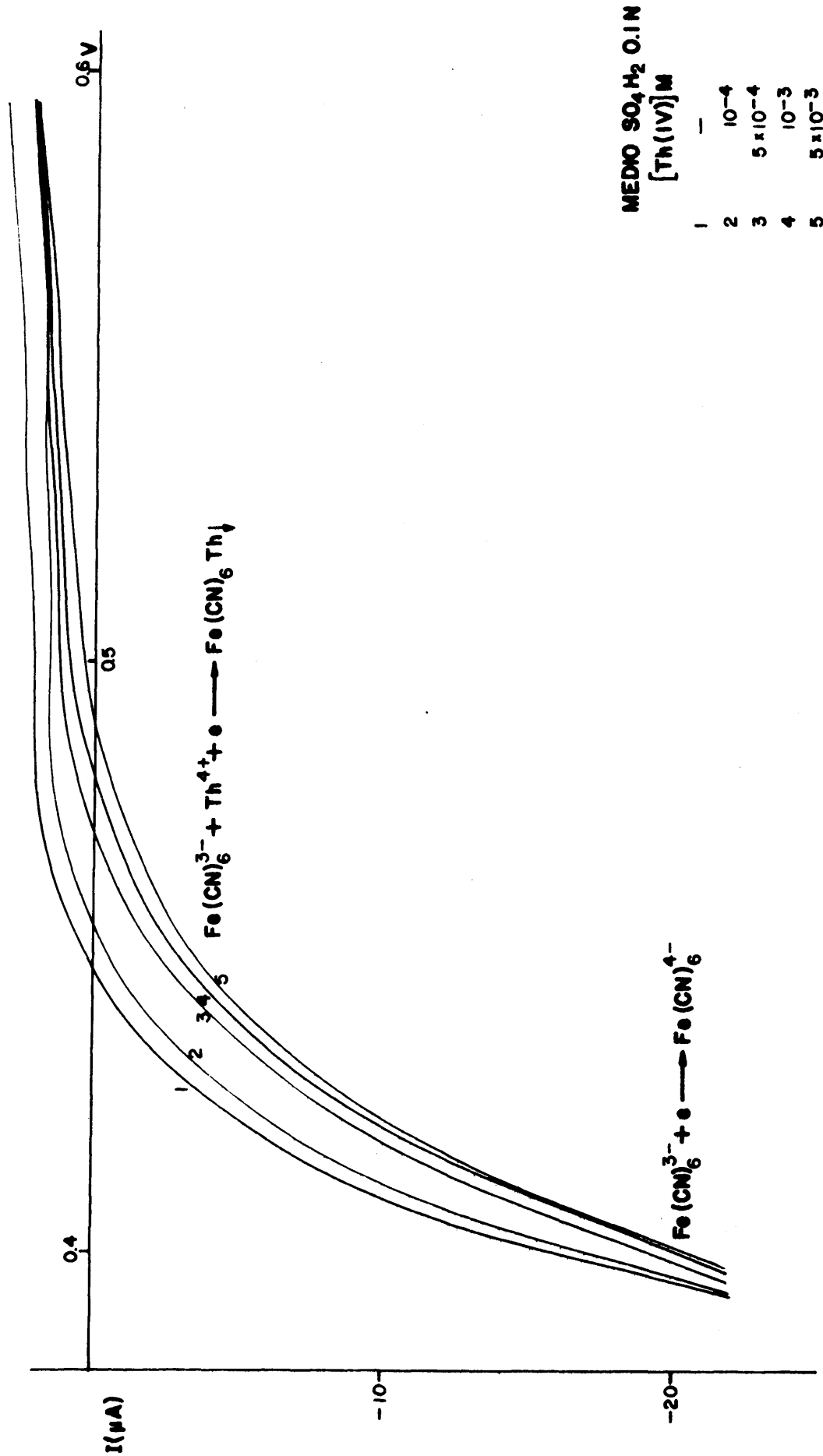
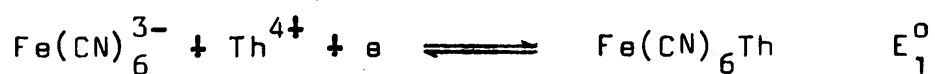


FIG. 4.9 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE $\text{Th}(\text{IV})$
ELECTROLITO FONDO SO_4K_2 0.1M

en definitiva el valor del potencial normal del equilibrio:



será función del producto de solubilidad condicional o lo que es lo mismo, del pH, obteniéndose una expresión después de realizar los cálculos correspondientes, que tiene la forma:

$$E_1^{0'} = E_0^0 + 0,06 \log \left[\frac{H^+}{K_2} \left(1 + \frac{H^+}{K_1} \right) \right] + 0,06 \text{ pPs}$$

siendo K_1 y K_2 las constantes de equilibrio de disociación de los ácidos $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}^{3-}$ respectivamente, - y cuyos valores son $10^{-3,0}$ y $10^{-4,2}$.

De todas estas consideraciones, se deduce la importancia de la acidez del medio como parámetro experimental en la obtención de las curvas $i = f(V)$ de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$. Los límites en la acidez de la experiencia vendrán impuestos de una parte, por la descomposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en medios ácidos minerales concentrados y de otra, por la precipitación - del $\text{Th}(\text{IV})$ como hidróxido a pH superiores a 3.

Por esta razón se ha escogido como intervalo - óptimo de trabajo el comprendido entre pH 1 y 3, estudiando la influencia de dicha variable entre esos valores en las curvas intensidad-potencial correspondientes. En la Fig. 50 se recopila dicho estudio, pudiendo observarse - que en la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ el valor de la acidez no tiene una influencia decisiva, puesto que el valor del potencial al cual la intensidad se anula, prácticamente permanece constante. Cuando dicha reducción tiene lugar en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$, los desplazamientos producidos en -

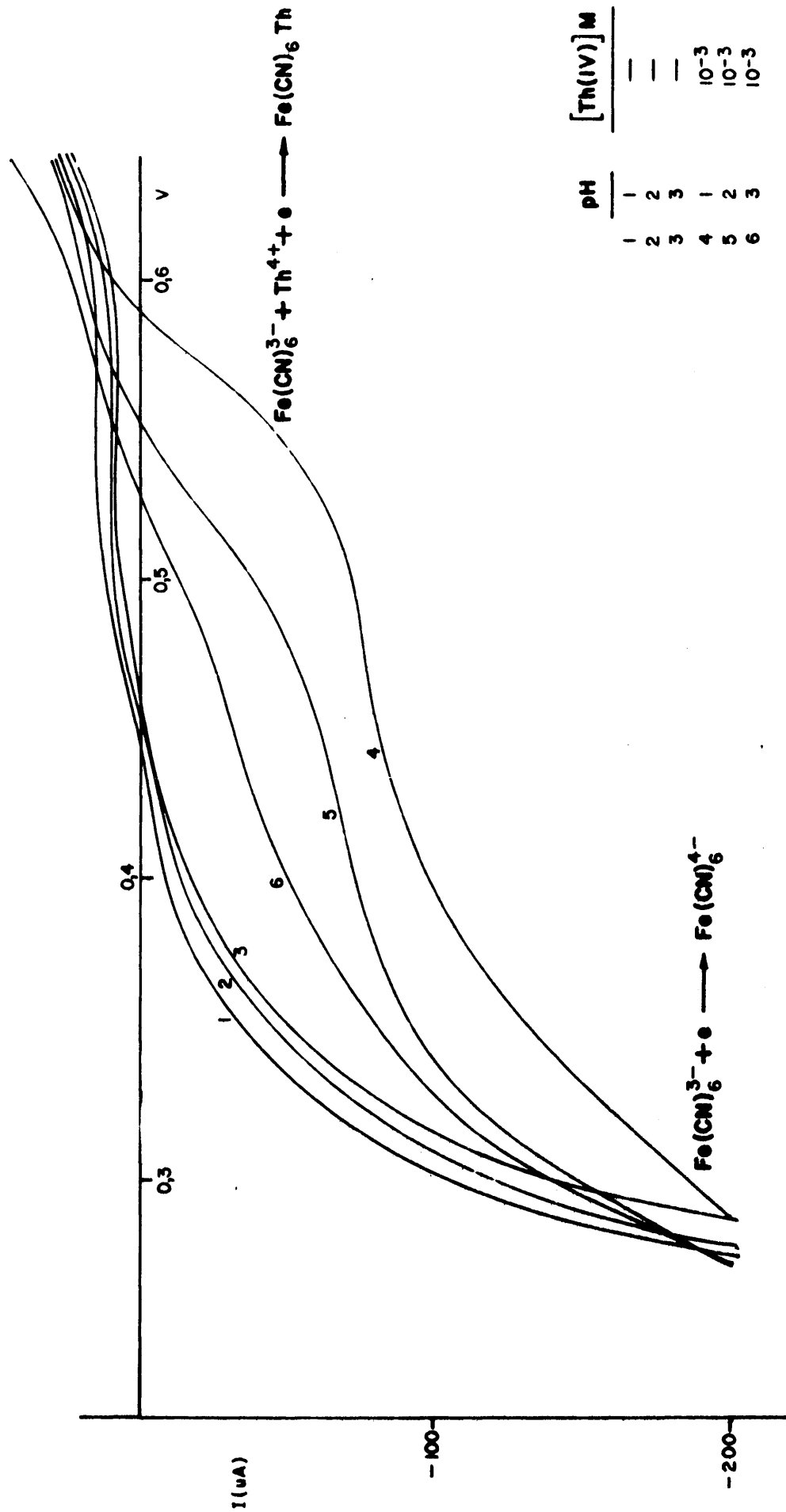


FIG. 80 — CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Th(IV) A DIFERENTES pH

ELECTROLITO FONDO NO_3K 0,1 M

los potenciales correspondientes son de muy diversa magnitud según el pH de trabajo.

Se observa cómo a pH 1, la diferencia en los potenciales determinados es superior a 150 mV, mientras que a pH = 3 dicha diferencia es del orden de 70 mV. Dado que para la valoración precipitométrica del torio como ferrocianuro interesa que dicha diferencia sea máxima, con objeto de conseguir un apreciable salto de potencial en el punto de equivalencia, parece justificado el empleo del pH = 1 como el más indicado para realizar este tipo de valoraciones.

El hábito de la curva obtenida tiene también en este caso, una forma prácticamente concordante con la teórica, lo cual tendrá un importante repercusión experimental en la determinación amperométrica del punto final de la valoración del torio, ya que las intensidades de difusión medidas en cada caso a este pH de trabajo, serán superiores a las obtenidas a pH más altos, por lo que la sensibilidad lograda por este método será mayor.

Podemos concluir pues, que una acidez 0,1N es la más adecuada para llevar a cabo la reducción del ión hexacianoferrato (III) en presencia de Th(IV), siendo el medio nítrico el más idóneo para realizar la valoración precipitométrica del torio como ferrocianuro insoluble, siguiendo el curso de dicha valoración con un electrodo de platino, como electrodo de trabajo.

En el caso de emplear electrodos de otra naturaleza, las curvas voltamperométricas obtenidas diferirán entre sí para un mismo sistema electroquímico, de acuerdo con los distintos electrodos empleados. Es este otro parámetro experimental a estudiar, y para ello se

han registrado las curvas correspondientes a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre tres electrodos de distinta naturaleza. En efecto, en la Fig. 51 se encuentran agrupados las diferentes curvas obtenidas sobre electrodos de platino, grafito y aluminio.

En cada caso se buscó inicialmente el potencial al cual la intensidad se anula, procediéndose después a la aplicación de un barrido de potencial hacia valores negativos, a una velocidad constante de 0,6 V/min.

Puede observarse cómo las curvas obtenidas para los electrodos de platino y grafito tiene un hábito - prácticamente concordante, si bien la onda de difusión correspondiente a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$, se aprecia más claramente sobre el electrodo de platino. En ambos casos las intensidades anódicas encontradas son pequeñas, si bien las corrientes residuales - obtenidas sobre el electrodo de grafito tienen un valor ligeramente superior a las registradas sobre platino, a consecuencia de su mayor superficie real.

En el caso del electrodo de aluminio, las curvas obtenidas, aun conservando el hábito característico, presentan algunas peculiaridades como consecuencia de la diferente naturaleza del electrodo de aluminio. Puede observarse como el incremento entre los potenciales obtenidos para la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ solo y en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$, es mayor que la obtenida con el platino y el grafito para una misma concentración de catión. Asimismo, las corrientes residuales registradas en este caso son muy superiores a las del grafito, siendo la superficie geométrica de ambos electrodos prácticamente igual.

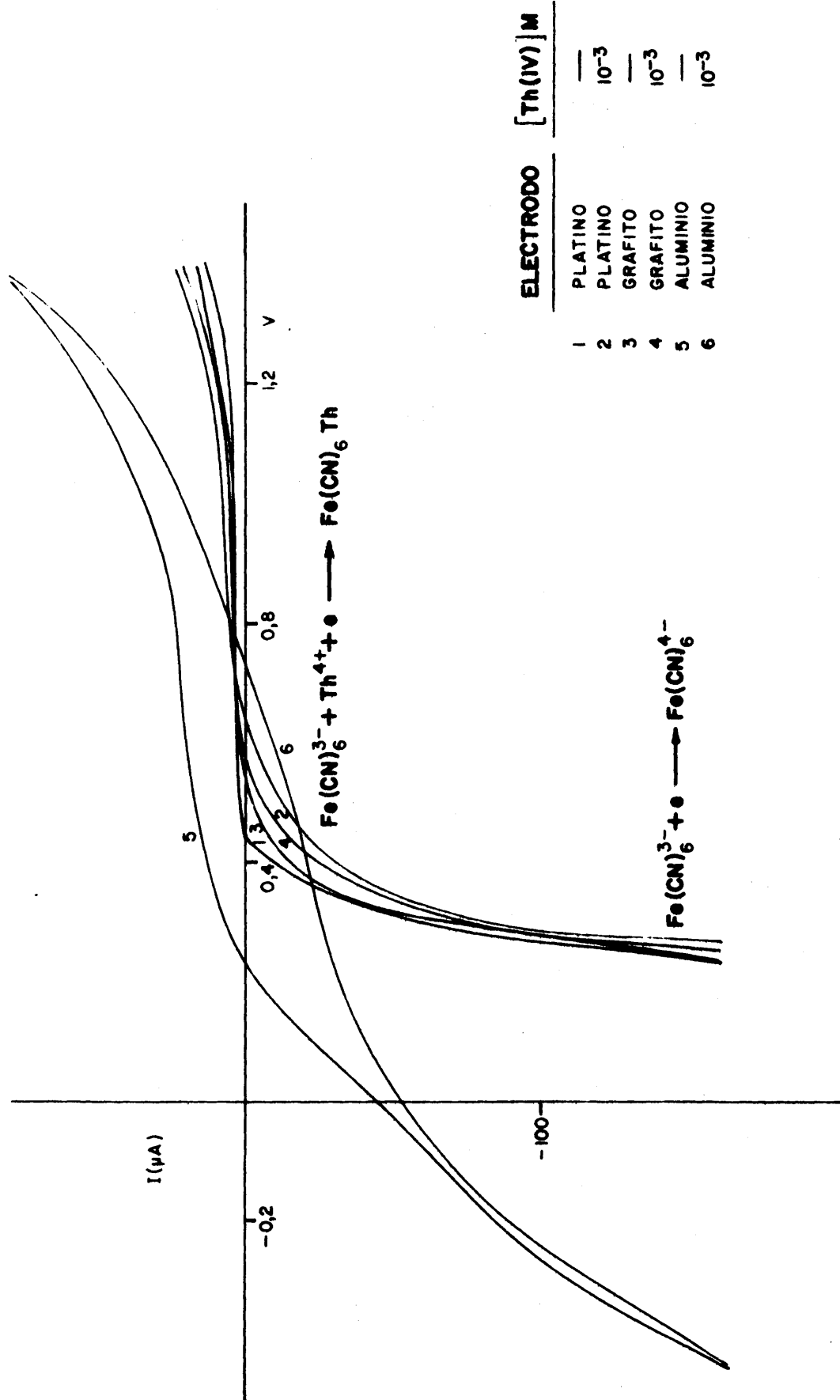


FIG. 51—CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Th(IV) SOBRE DIFERENTES ELECTRODOS

Puede concluirse pues, la gran aplicación que el electrodo de aluminio podrá tener en todos aquellos métodos de determinación basados en la diferente naturaleza de los electrodos indicadores (potenciometría a intensidad nula con dos electrodos indicadores, valoraciones a resistencia constante, etc.) según se discutirá en los apartados correspondientes.

Anteriormente se mencionó el hecho de que el potencial correspondiente a la reducción del ión ferrocianuro en presencia de torio, era una función del producto de solubilidad del compuesto sólido formado, esto es el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$. Así pues, una manera de influir sobre el potencial de aparición de las diversas curvas voltamperométricas obtenidas, será modificar dicho producto de solubilidad. En este sentido los trabajos realizados por Bellomo y colaboradores (130) sobre el ferrocianuro de torio, indican la posibilidad de alterar este parámetro en función de la temperatura, de manera que dentro de un rango de 20 a 70°C, se puede establecer una relación inversa entre producto de solubilidad y temperatura.

Para estudiar dicha influencia hemos reducido el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de una concentración fija de catión torio a diversas temperaturas, resumiéndose los resultados obtenidos en la Fig. 52.

Puede apreciarse un desplazamiento del potencial mixto determinado en cada caso hacia valores más oxidantes, lo cual confirma que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$ es más fácil a medida que aumenta la temperatura de trabajo.

Con temperaturas superiores a los 60°C no se consigue mejorar los resultados, ya que se acelera en -

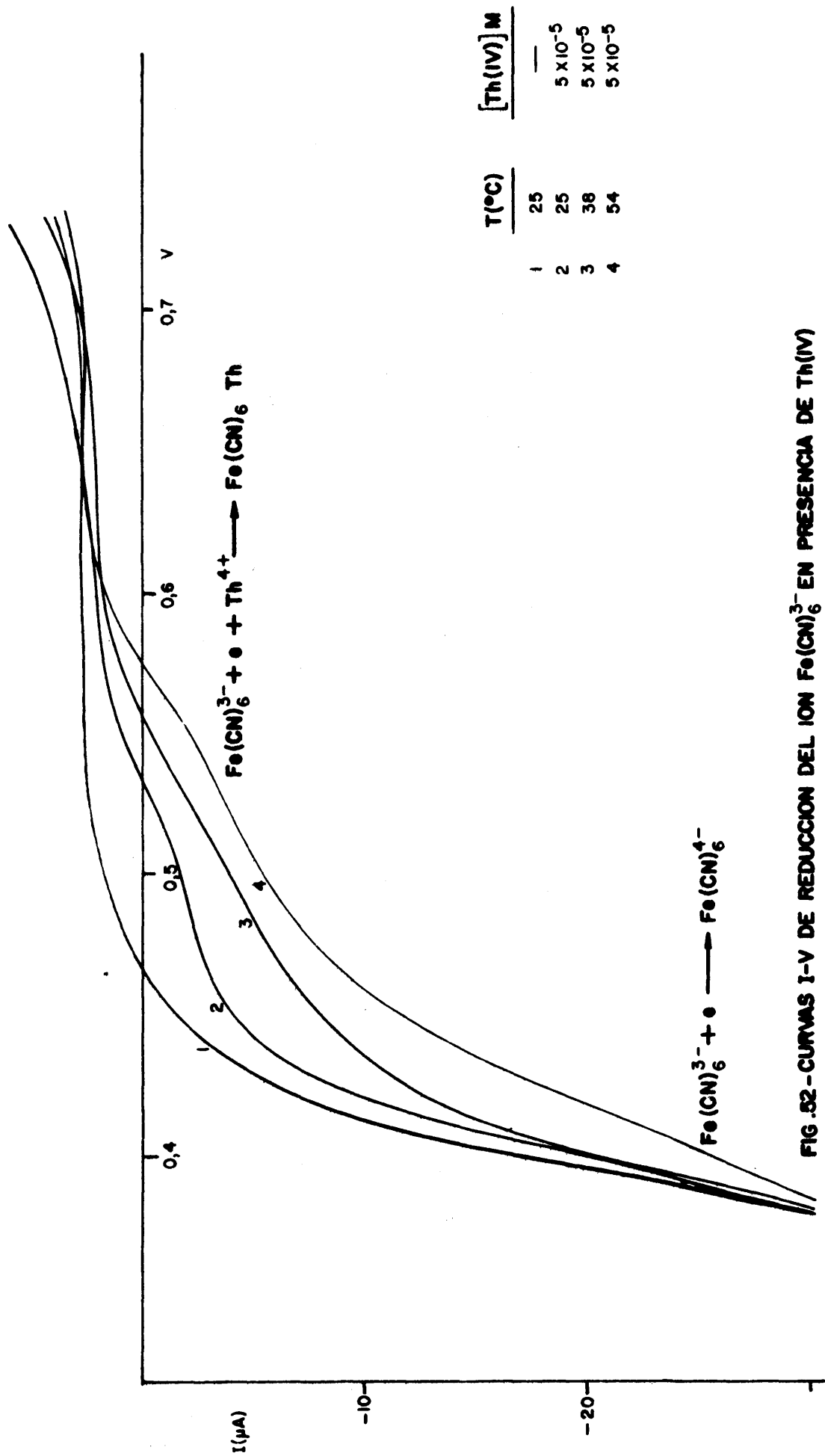


FIG. 52 - CURVAS I-V DE REDUCCION DEL ION Fe(CN)_6^{3-} EN PRESENCIA DE Th(IV)
A DIFERENTES TEMPERATURAS

este caso la descomposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en el medio ácido de trabajo, con desprendimiento de CNH y formación de diversos precipitados coloreados.

Puede observarse asimismo, cómo el hábito de las curvas obtenidas, se va aproximando al de un sistema rápido al aumentar la temperatura.

Así pues, podemos concluir que una elevación en la temperatura de trabajo favorecerá la valoración precipitométrica del torio, ya que, como consecuencia del desplazamiento de las correspondientes curvas voltamperométricas, aumentará la sensibilidad del método al producirse un mayor salto de potencial en el punto de equivalencia de dicha valoración, por lo que podrán determinarse con más precisión menores concentraciones de catión problema.

Un fenómeno semejante se producirá en las valoraciones amperométricas, ya que las intensidades de difusión correspondientes aumentan con la temperatura y con ella la sensibilidad conseguida por este método.

III.10.- ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
EN PRESENCIA DE CATIONES PESADOS, MEDIANTE VOL-
TAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA.

III.10.- Estudio experimental del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en presencia de cationes pesados, mediante voltamperometría triangular cíclica.-

III.10.1. Discusión de los resultados.

Hemos electrolizado siempre soluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, recientemente preparadas, en medio NO_3K , 0,1M y convenientemente tamponadas a pH = 1 con ácido nítrico en presencia de cationes polivalentes como U(VI), Zr(VI) y Th(IV), que no precipitan como ferricianuros, pero si lo hacen con el ión hexacianoferrato (II).

El estudio voltamperométrico se realizó según el modo operatorio ya descrito en III.8.1, comenzando siempre por la reducción del ferricianuro en presencia del catión, oxidando posteriormente los productos formados.

Los picos voltamperométricos obtenidos, estan recogidos en las Fig. 53, 54 y 55 donde se observa el pico catódico correspondiente a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión pesado ensayado en cada caso. Posteriormente aparecería la barrera de reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en exceso, que marca el límite de electroactividad del sistema.

Los parámetros característicos de los picos obtenidos se recogen en las tablas III, IV y V donde están resumidos en función de la velocidad de barrido aplicada en cada caso, el potencial de pico, V_p , el potencial al cual se alcanza la semialtura de pico, $V_p/2$, así como la diferencia entre ambos.

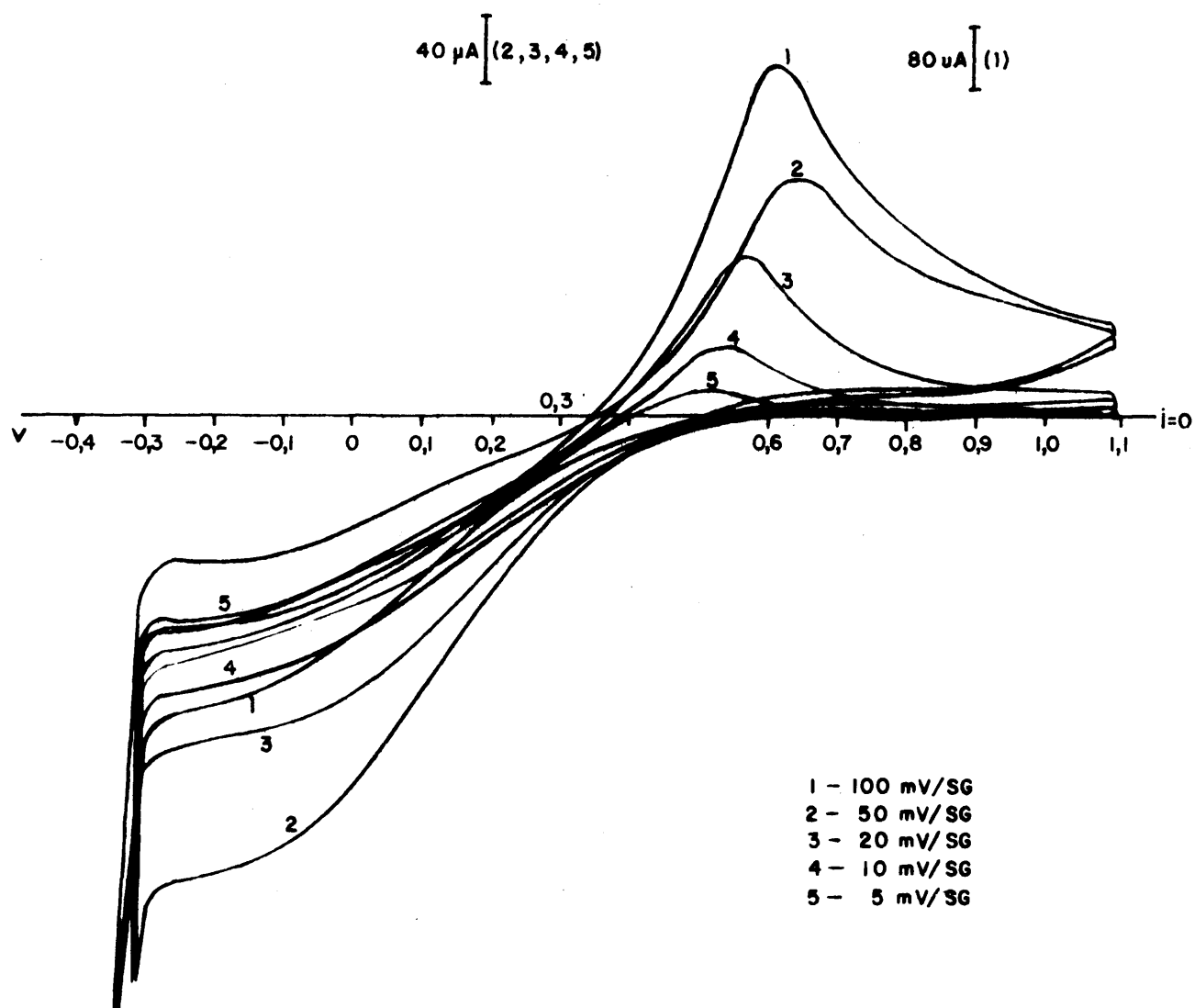


FIG. 53-ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA
 DE LA REDUCCION DE $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE UO_2^{2+}

TABLA III

Variación con la velocidad de barrido, de los parámetros característicos en el estudio por voltamperometría triangular cíclica, de la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de U(VI) .

$v(\text{mV/sg})$	Picos Catódicos				Picos Anódicos				
	V_P	$V_P/2$	$V_P-V_P/2$	I_P	V_P	$V_P/2$	$V_P-V_P/2$	I_P	$V_P(a)-V_P(c)$
5	-0,190	0,181	0,371	140	0,465	0,409	0,056	16	0,655
10	-0,190	0,172	0,362	156	0,483	0,413	0,070	40	0,673
20	-0,190	0,167	0,357	188	0,511	0,418	0,093	90	0,701
50	-0,209	0,139	0,348	248	0,548	0,451	0,097	188	0,757
100	-0,213	0,094	0,307	344	0,586	0,469	0,117	272	0,799

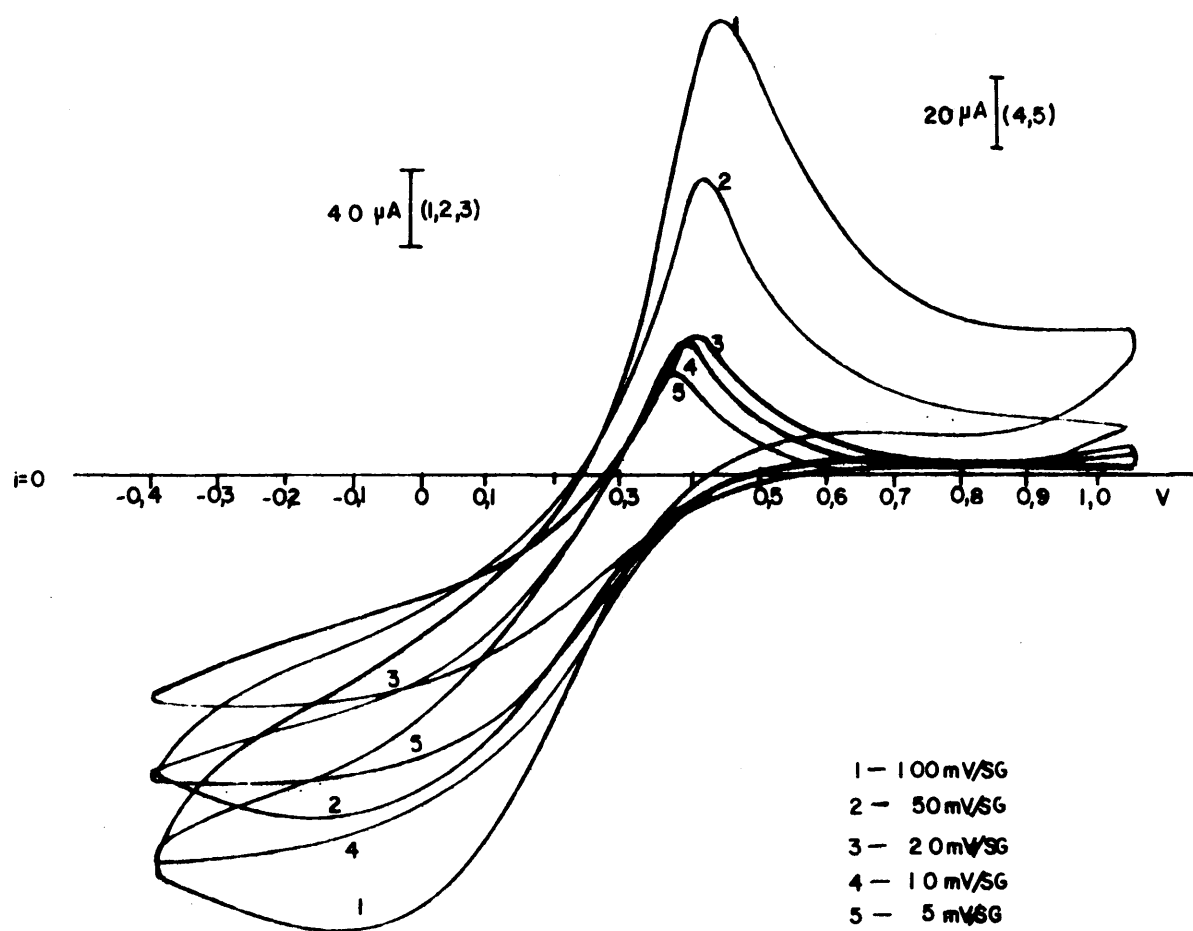
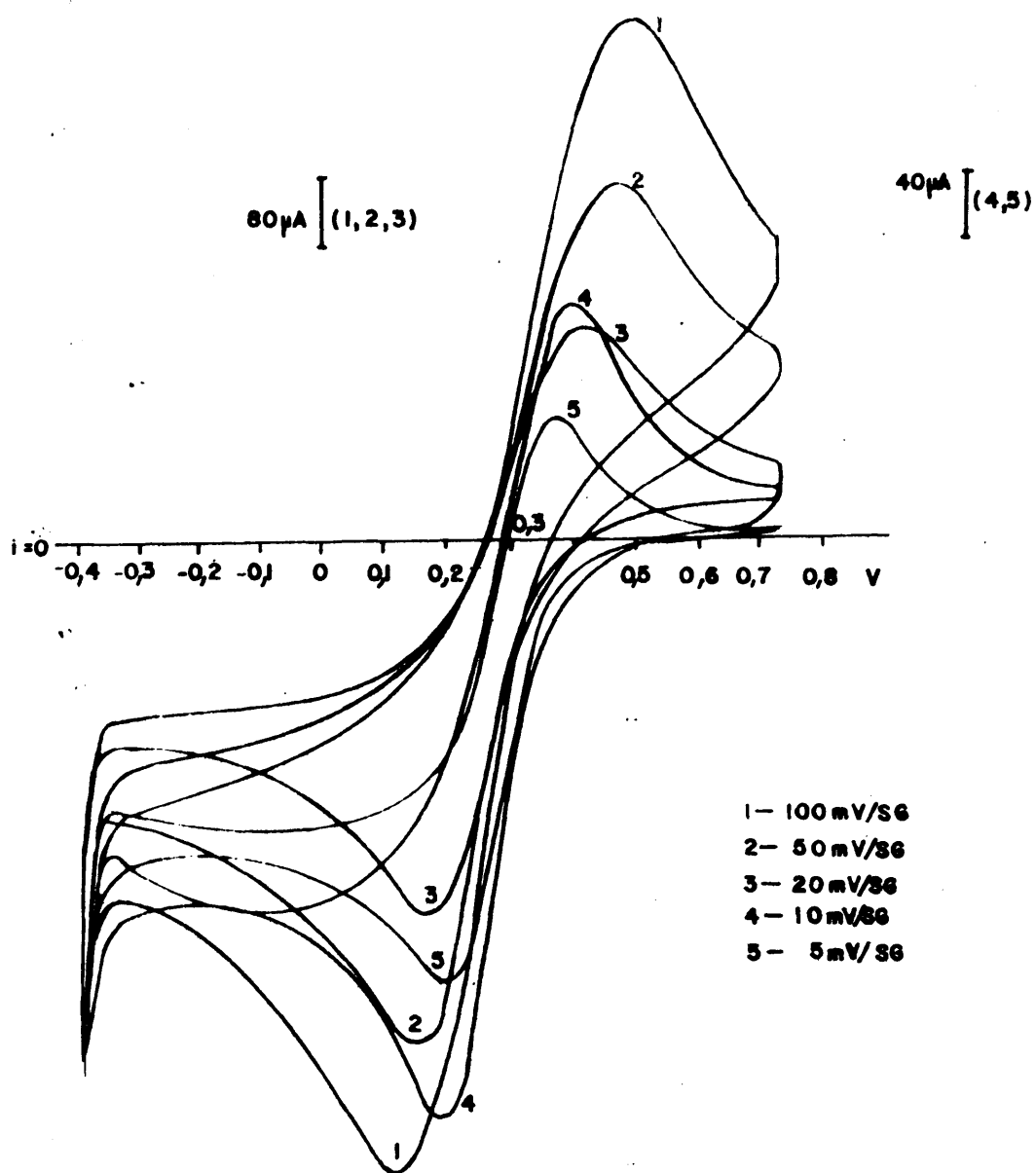


FIG. 54—ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA
 DE LA REDUCCION DE $\text{Fe}(\text{CN})_6^3$ EN PRESENCIA DE Zr(IV)

TABLA IV

Variación con la velocidad de barrido, de los parámetros característicos en el estudio por voltamperometría triangular cíclica de la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de $\text{Zr}(\text{IV})$

v (mV/sg)	Picos Catódicos			Picos Anódicos			Vp(a)-Vp(c)
	Vp	Vp/2	Vp-Vp/2	Vp	Vp/2	Vp-Vp/2	
5	-0,168	-0,097	-0,071	0,433	0,413	0,020	0,054
10	-0,154	-0,088	-0,066	0,432	0,413	0,029	0,063
20	-0,125	-0,080	-0,045	0,442	0,419	0,034	0,072
50	-0,0103	-0,074	-0,029	0,461	0,419	0,040	0,094
100	-0,091	-0,068	-0,023	0,481	0,420	0,050	0,106



**FIG. 55 – ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA TRIANGULAR CICLICA
DE LA REDUCCION DE $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ EN PRESENCIA DE $\text{Th}(\text{IV})$**

Variación con la velocidad de barrido, de los parámetros característicos en el estudio por voltamperometría triangular cíclica, de la reducción de Fe(CN)_6^{4-} en presencia de Th(IV) .

$v(\text{mV}/\text{sg})$	Picos Catódicos			Picos Anódicos		
	V_p	$v_p/2$	$V_p-V_p/2$	V_p	$v_p/2$	$V_p-V_p/2$
5	0,233	0,342	0,109	0,422	0,365	0,107
10	0,226	0,340	0,114	0,447	0,365	0,114
20	0,202	0,321	0,119	0,460	0,395	0,119
50	0,189	0,315	0,126	0,516	0,384	0,126
100	0,145	0,277	0,132	0,548	0,390	0,132

Se constata así mismo, que para una misma concentración de catión polivalente, $7,5 \times 10^{-3}$ ión at gr/l, la redisolución anódica del correspondiente ferrocianuro de torio es la más sensible, obteniéndose picos muy bien definidos.

Así mismo, cabe destacar que los potenciales de picos anódicos de redisolución de los tres ferrocianuros, no varían apreciablemente con la velocidad de barrido del potencial. Ocurre lo mismo para las diferencias $V_p - V_p/2$.

La secuencia de aparición de los correspondientes picos anódicos obtenidos ha sido

$$V_p (\text{Fe}) \text{ Zr} \leq V_p (\text{Fe}) \text{ Th} < V_p (\text{Fe}) \text{ U}$$

simbolizando por (Fe) Zr, (Fe) Th y (Fe) U, la posible fórmula representativa de cada uno de los ferrocianuros obtenidos.

Otro factor a tener en cuenta en el hábito del voltamperograma obtenido, es la concentración del catión presente a electrolizar en cada caso, cuando se mantiene constante la velocidad de barrido del potencial.

En la Fig. 56 se recoge este estudio particularizado para el caso del catión UO_2^{+2} , si bien estos resultados pueden generalizarse para el Zr(IV) y el Th(IV), ya que forman asimismo depósitos adheridos sobre el electrodo de platino.

Sí como se deduce teóricamente, cada reacción es responsable de un pico, la interpretación del voltamperograma registrado en ausencia de U(VI) es fácil, ya que el pico D correspondería a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

SIN CATION

$[U(VI)] = 2 \times 10^{-5} M$

$[U(VI)] = 1.5 \times 10^{-3} M$

$[U(VI)] = 5 \times 10^{-3} M$

$[U(VI)] = 8 \times 10^{-3} M$

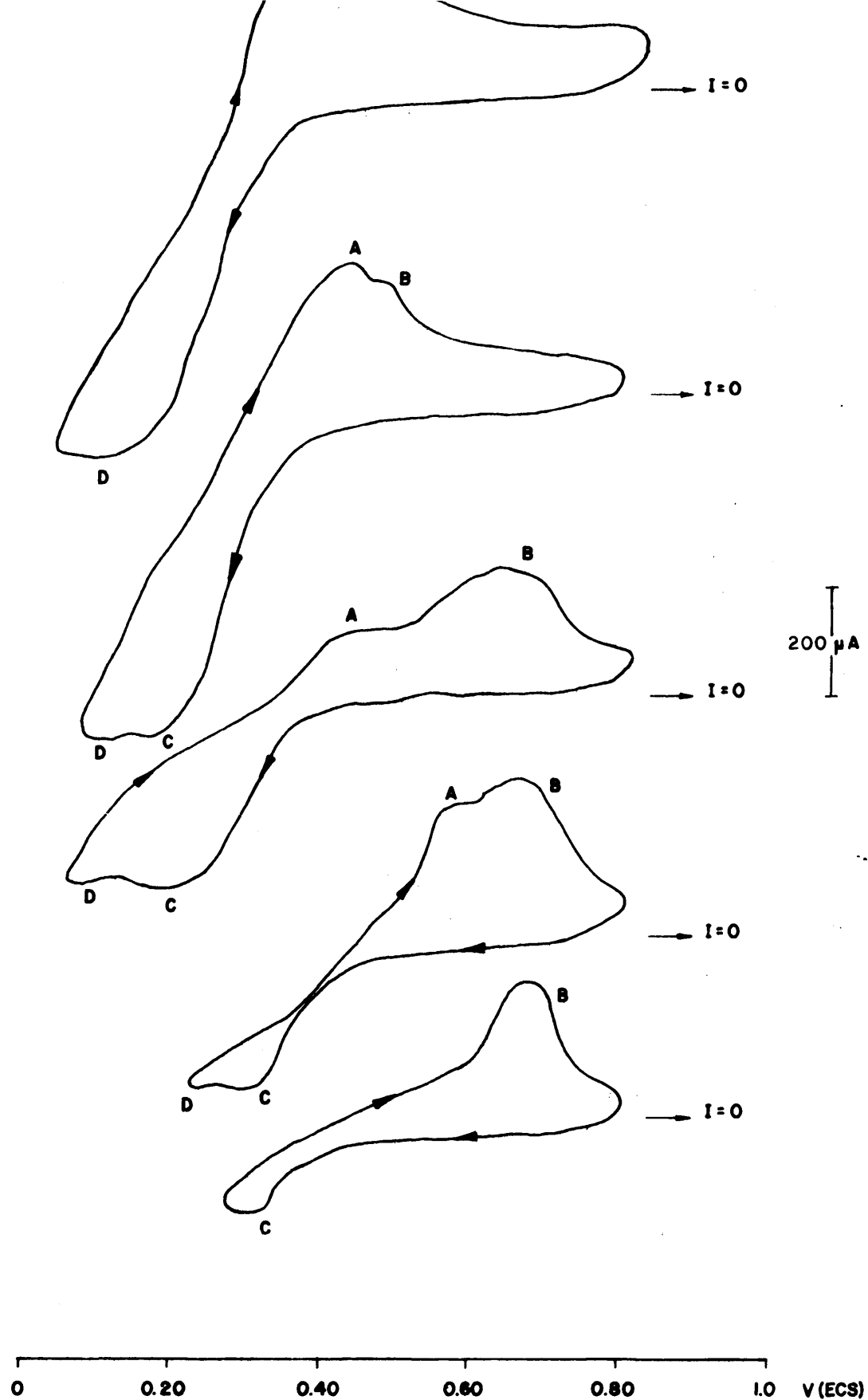


FIGURA 56 - VOLTAMPEROGRAMAS DEL SISTEMA $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$
EN PRESENCIA DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CATION

añadido en cada caso a la solución a electrolizar, mientras que el pico A correspondería a la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formado en el electrodo. Dado que la concentración relativa del hexacianoferrato(III) presente es muy superior, la altura del pico correspondiente es asimismo mayor.

Cuando la concentración de UO_2^{+2} es ya del orden de $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, en el voltamperograma correspondiente aparecen dos picos anódicos, que corresponderían a la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ libre formado en la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (pico A) y otro a potenciales más oxidantes (pico B) que correspondería a la oxidación del ferrocianuro insoluble del catión. A medida que su concentración aumenta, lo hace la altura de pico B y disminuye la del A, esto es, cada vez es menor la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ libre, hasta hacerse prácticamente nula a concentraciones elevadas de catión.

Aparecen asimismo dos picos catódicos C y D. El pico D se puede atribuir a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre el electrodo de trabajo. Cuando dicha reducción se realiza en presencia de catión, se produce otro pico C que correspondería a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ para formar el ferrocianuro insoluble.

Al estar esta reacción favorecida por la formación de un compuesto insoluble, el potencial al que se debería producir es teóricamente más oxidante, como lo confirman los datos experimentales.

Cuando la concentración del catión es muy elevada, el pico D prácticamente desaparece, esto es todo el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se reduce en presencia del catión existente, desapareciendo en este momento también el pico A,

,correspondiente al otro componente del sistema, es decir
el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ libre.

III.11.- ANALISIS QUIMICO DE LOS DIFERENTES PRECIPITA-
DOS OBTENIDOS.

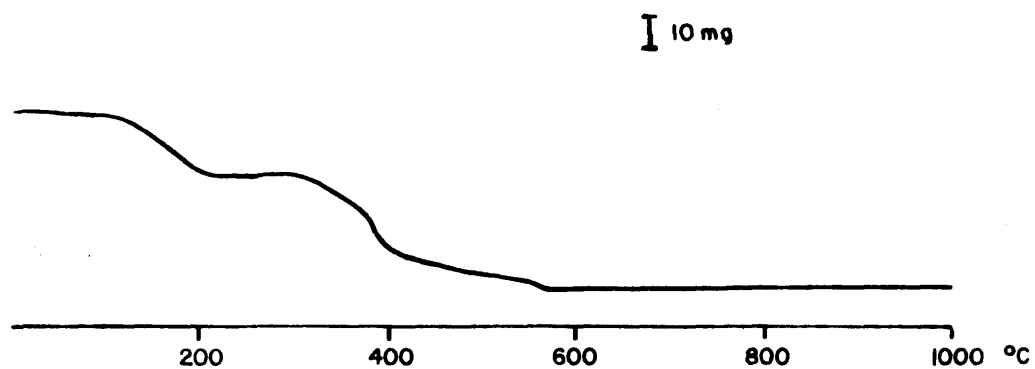
El objeto del presente estudio es tratar de confirmar por via analítica, la posible fórmula teórica de cada uno de los compuestos obtenidos en la determinación precipitométrica de uranio, circonio y torio como ferrocianuros insolubles.

Se recoge en la bibliografía (132) la posibilidad de existencia de diversas relaciones estequiométricas entre un mismo catión y el hexacianoferrato(II), en función de las condiciones del medio, relación de concentraciones entre ambos, y la presencia de otros cationes que pueden entrar a formar parte del conjunto obtenido, como es el caso del potasio.

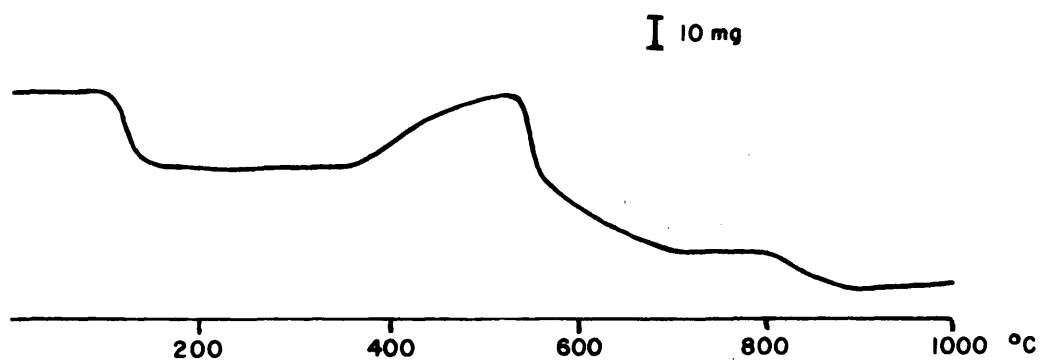
Con objeto de hacer lo más representativa posible ésta determinación, el producto analizado ha sido el procedente de la precipitación de los diversos cationes, en las condiciones de trabajo consideradas óptimas en cada caso y que fueron seguidas potenciométricamente hasta el punto estequiométrico de la valoración.

El producto final se recogía en un crisol de fondo poroso, donde se trataba con agua destilada, hasta que el líquido de lavado no daba positiva la reacciones de identificación del hexacianoferrato (III), ni del hexacianoferrato (II) (formación de azul Turnbull y Prusia respectivamente).

Una dificultad importante es la de obtener los diversos precipitados en forma perfectamente seca. El estudio de los termogramas correspondientes Fig. 57, 58 resulta ser extraordinariamente complejo, en particular a elevadas temperaturas, ya que se produce la oxidación de la muestra y el desprendimiento de diversos gases.



TERMOGRAMA DEL FERROCIANURO DE URANIO



TERMOGRAMA DEL FERROCIANURO POTASICO

FIG.57

A temperaturas moderadas y salvo en el caso del torio, se produce una pérdida gradual de peso hasta los 200 °C, lo cual no es fácilmente atribuible a la simple pérdida de humedad y al agua de cristalización, por lo que los productos obtenidos se han secado simplemente en corriente de aire en la trompa de vacío durante una hora, por lo que es posible la presencia de agua en el producto final, que habría de tenerse en cuenta a la hora de deducir la estequiometría más probable de cada uno de los precipitados obtenidos.

Estequiometría del Hexacianoferrato (II) de Uranio.-

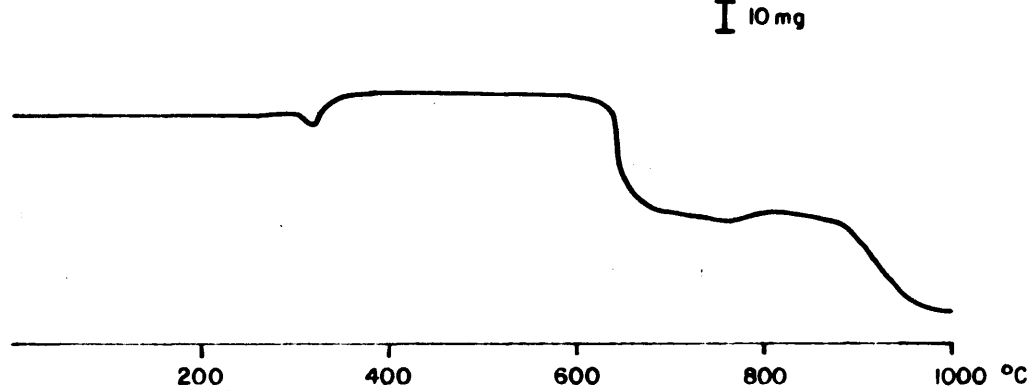
El precipitado es fácilmente soluble en CO_3Na_2 0.5M, si bien para evitar la posible interferencia que tan elevada concentración en ión sodio pueda representar para la determinación fotométrica del potasio, se ha preferido disolverlo en $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.5M, que lo disuelve cuantitativamente, aunque con más lentitud.

En estas condiciones tres muestras de 250,00 mg de ferrocianuro de uranio se disolvieron convenientemente aforándose finalmente a 100 ml.

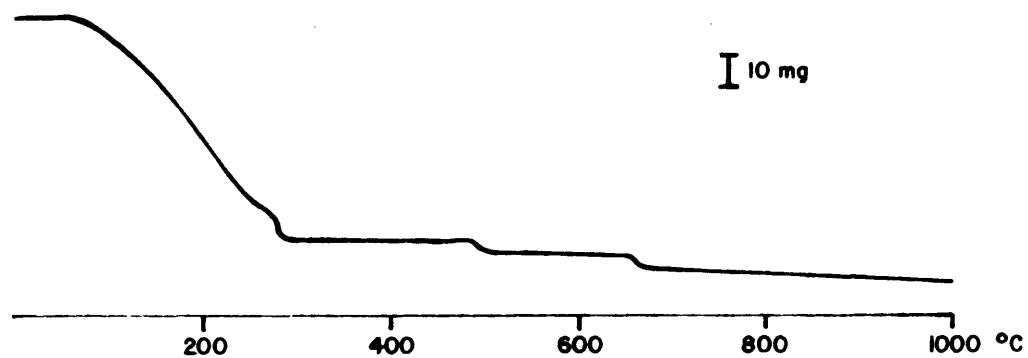
Determinación del Hexacianoferrato (II).-

Se ha realizado mediante una volumetría redox, empleando permanganato potásico en medio ácido como reactivo valorante. Para ello, a una alícuota de 20 ml de la solución anteriormente preparada se añaden 15 ml de SO_4H_2 2N lentamente y agitando. Calentar suavemente.

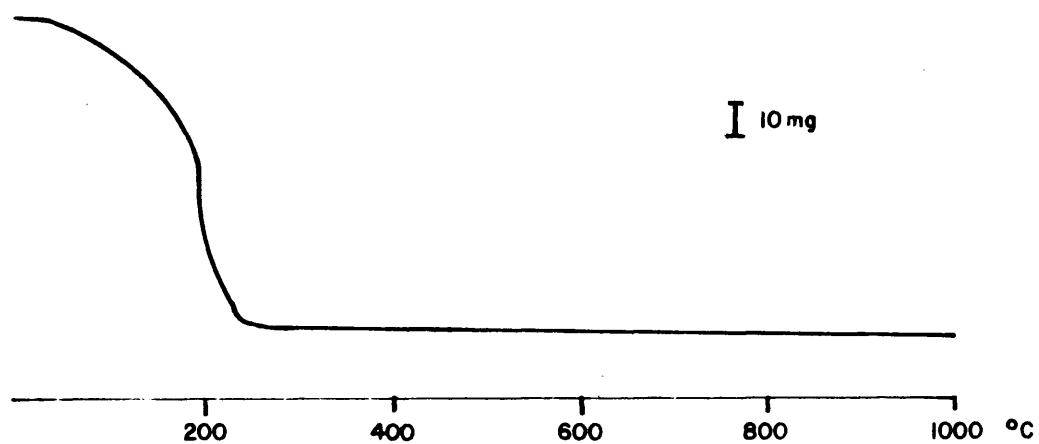
Se valora a continuación con MnO_4K 0.01N, fac-



TERMOGRAMA DEL FERRICIANURO POTASICO



TERMOGRAMA DEL FERROCIANURO DE CIRCONIO



TERMOGRAMA DEL FERROCIANURO DE TORIO

Horizado convenientemente frente a sal de Mohr. La determinación se ha seguido mediante una potenciometría a intensidad nula, empleando para ello un electrodo indicador de platino y un electrodo de referencia de calomelanos saturados de ClK.

El punto final se detecta por un salto brusco en la diferencia de potencial medido, que llega a ser - de 100 mV al añadir 0.02 ml del reactivo valorante, en las proximidades del punto de equivalencia.

La aparición de una turbidez, como consecuencia de la formación de hexacianoferrato (II) de manganeso (II), no obstaculiza el seguimiento de la valoración.

La determinación por duplicado de cada una de las muestras dió un peso en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en cada alícuota - de 17.03 mg, lo cual supone un porcentaje de 34.07 % - para el total de la muestra analizada.

Determinación del uranio.-

Se ha determinado gravimétricamente según el método propuesto por Kodama (133). Para ello a una fracción de 20 ml de la muestra disuelta según expusimos anteriormente, se le añade SO_4H_2 1N hasta un pH de 4. A continuación se adicionan 20 ml de una solución de NO_3NH_4 al 10% (p/V) y posteriormente 20 ml de amoníaco concentrado. Se hierve cuidadosamente durante cinco minutos.

Una vez que la disolución está fría, se filtra a través de un papel Whatman nº 40. Se lava con NO_3NH_4 al 2% (p/v) que contiene unas gotas de amoníaco hasta que la reacción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en los líquidos correspondientes sea negativa. Posteriormente se lava con 20

ml. de agua destilada a la que se han añadido unas gotas de amoníaco.

Se calcina el diuranato amónico obtenido en un crisol de porcelana de 550°C, durante una hora.

El factor gravimétrico que hemos tomado y que corresponde a su calcinación hasta UO_3 es de 0.8320.

El promedio encontrado en el análisis por duplicado de cada una de las alícuotas de las muestras es de 30.56 mg, que corresponden a un porcentaje final en uranio del 50.82 %.

Determinación del potasio.-

Se ha llevado a cabo por fotometría de llama, mediante un fotómetro Lange GmbH, que emplea acetileno como combustible y filtros ópticos específicos para el catión a determinar.

En un primer paso, se ha procedido a construir una recta de calibrado que abarcase el contenido en potasio de todas las estructuras posibles de los ferrocianuros de uranio y potasio.

Las disoluciones patrones han sido preparadas a partir de ClK R.A., que es la sal habitualmente empleada en la construcción de este tipo de línea de calibrado. Dado que la presencia del ión $Fe(CN)_6^{4-}$ en el problema original pudiese originar algún tipo de interferencia, hemos realizado así mismo otra recta de calibrado partiendo de $Fe(CN)_6K_4$ para compensar el posible efecto de matriz.

El $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3H_2O$ R.A., según muestra su termograma correspondiente Fig. 57, pierde su agua de cris-

talización con facilidad, por lo que lo hemos mantenido a 150 °C durante dos horas, habiendo realizado la preparación de los patrones correspondientes por pesada de la sal.

La recta de calibrado se ha construido a partir de una disolución que contenía 1 mg K/ml, por disolución de 0.9535 gr. de ClK ó 1.772 gr de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ - aforados convenientemente a 500 ml con $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.5M.

A partir de ésta y por diluciones convenientes, se han construido disoluciones adecuadas para cubrir el rango de 0 a 50 ppm. de K.

La sensibilidad del fotómetro se reguló de manera, que el total de escala coincidiera con la disolución más concentrada.

Los resultados obtenidos para cada uno de los patrones se muestran en la tabla siguiente.

TABLA VI

<u>ppm</u>	<u>Divisiones Arbitrarias</u>	
	<u>ClK</u>	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$</u>
0	0	0
5	12	12
10	20	21
15	30	31
20	40	41
25	51	52
30	59	62
35	70	72
40	81	82
45	90	92
50	100	100

Como puede verse en estas condiciones no hay ningún efecto de matriz, ya que las dos rectas de calibrado son prácticamente coincidentes Fig. 59.

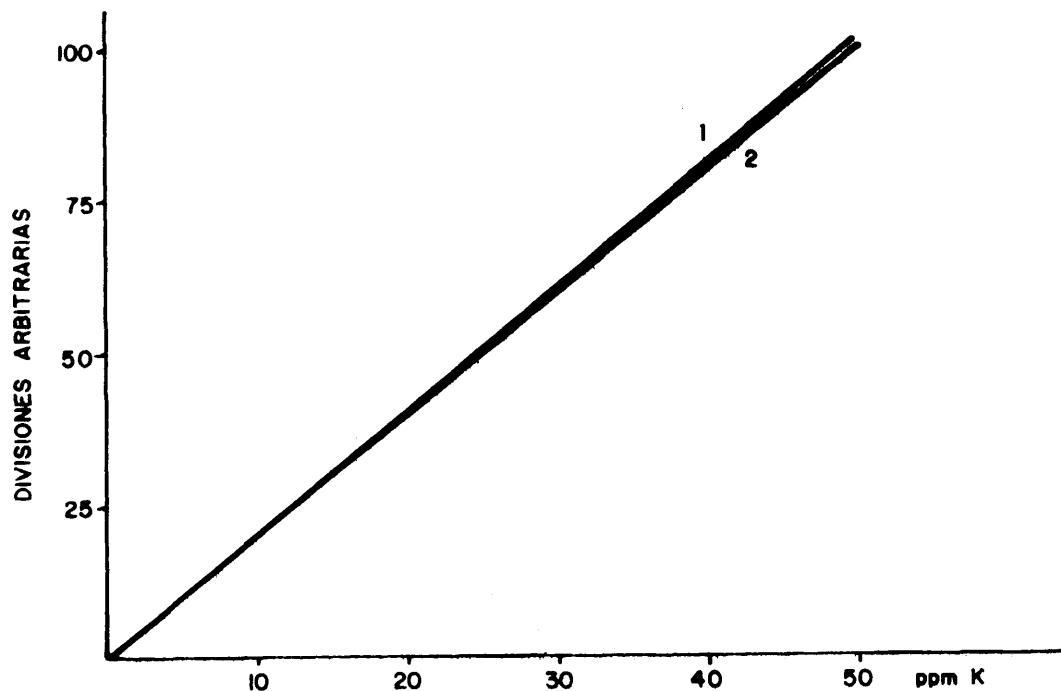


FIG.59-DETERMINACION DE K POR FOTOMETRIA DE LLAMA

RECTAS DE CALIBRADO: 1 PATRON Cl K
2 PATRON $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$

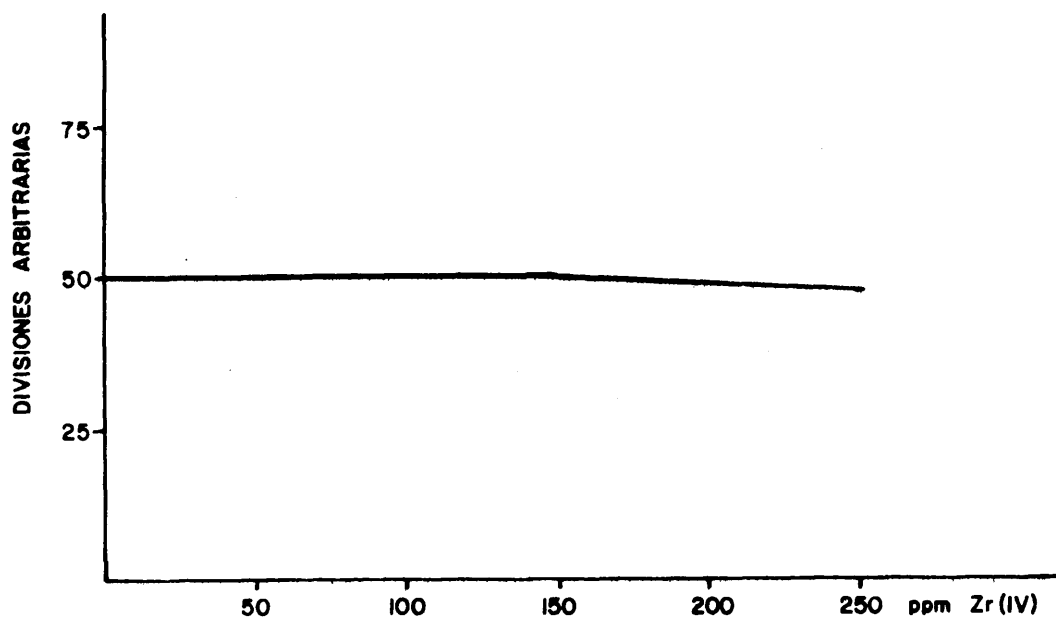


FIG.60-INFLUENCIA DE LA $[\text{Zr}(\text{IV})]$ EN LA DETERMINACION DE K POR FOTOMETRIA DE LLAMA

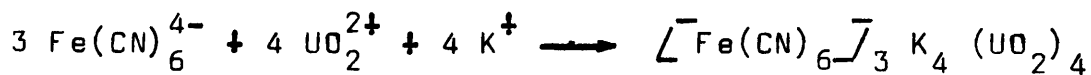
Una muestra de 103,00 mg de ferrocianuro de circonio disuelta en $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ según expusimos anteriormente y aforada a 100 ml, produce para una alícuota de 25 ml aforada con agua destilada a 100 ml., una deflexión en el galvanómetro, equivalente a 42 divisiones, que equivalen a 21 y 20.5 ppm de K. respectivamente según la recta de calibrado de que se trate.

Para el volumen total de la muestra esta proporción equivaldría a 84 y 82 ppm de K. respectivamente lo cual nos da un porcentaje total de potasio de 8.1% y 7.9% respectivamente.

A la vista de los resultados, cabe señalar como fórmula más probable para el ferrocianuro de uranio y potasio obtenido de la $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6\right]_3 \text{K}_4 (\text{UO}_2)_4$, según se deduce de la comparación de los resultados experimentales obtenidos y los que teóricamente corresponden a dicha estructura.

	<u>% teórico</u>	<u>% experimental</u>
Ferrocianuro	33.9	34,0
Uranio	50.8	50.8
Potasio	8.3	9.1

Como se observa ambos resultados son prácticamente concordantes, por lo que parece acertado asignar, la fórmula anterior al producto sólido obtenido, y que lo sería según la reacción:



con formación del precipitado de un color pardo característico.

Estequiometría del Hexacianoferrato (II) de Circonio.-

La muestra a analizar se obtiene por filtrado, en un crisol de fondo poroso, del producto de reacción obtenido en la determinación volumétrica del circonio - con Hexacianoferrato (II), empleando el ión hexacianoferrato (III) como indicador electroquímico.

Según el termograma correspondiente Fig. 58, la muestra así obtenida no puede secarse directamente en estufa ya que sufre una considerable pérdida de peso, con cambio de color en el producto.

Por esta razón y una vez filtrada, es lavada con sucesivas porciones de agua destilada, hasta reacción de identificación negativa, del hexacianoferrato (II), hexacianoferrato (III) y potasio en los líquidos de lavado para posteriormente escurrirla a la trompa de vacío durante una hora.

La muestra se disuelve bien en SO_4H_2 0.5N, teniendo la precaución de mantener la oscuridad una vez disuelta, para evitar su descomposición por la luz.

Se han analizado tres muestras de 300.00 mg, que se disuelven en la menor cantidad posible de SO_4H_2 0.5N (aproximadamente de 8 a 10 ml) llevándola finalmente a 100 ml con agua destilada.

Determinación del hexacianoferrato (II).-

Se ha determinado mediante una volumetría redox según expusimos anteriormente. Se valoraron por duplicado fracciones de 20 ml de cada una de las tres muestras, según el modo operatorio ya descrito.

Los resultados obtenidos suponen un contenido promedio en ferrocianuro de 23,39 mg para cada alícuota, lo cual supone un porcentaje del 38.98% para la muestra total.

Determinación del Circonio.-

Otra fracción de 20 ml de la disolución que contiene la muestra, se trató con 10 ml. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ 0.1M, a los que se añaden 2.5 ml de agua oxigenada de 10 volúmenes.

Se produce la precipitación del correspondiente fosfato de circonio que se mantiene en baño de arena a 60 °C durante una hora.

Una vez frío, se filtra a través de un crisol de fondo poroso (poro 2.A.2) lavándose con agua destilada hasta que los líquidos de lavado no den positiva la reacción de identificación de hexacianoferrato(II), hexacianoferrato (III), fosfatos y potasio. Posteriormente se calcina a $\text{P}_2\text{O}_7\text{Zr}$, manteniéndolo durante una hora a 800°C.

El valor promedio para estas determinaciones realizadas por duplicado para cada una de las tres muestras fué de 35.05 mg, que, si tomamos un factor gravimétrico para el sistema $\text{Zr}/\text{P}_2\text{O}_7\text{Zr}$ de 0.8509, supone un porcentaje total en la muestra de 49.70 % de Zr.

Determinación del Potasio.-

Se realizó por fotometría de llama. Para lo cual una fracción de 25 ml del problema disuelto según

se describió anteriormente, se aforó a 100 ml con agua desionizada.

Al aspirarse la muestra por el mechero de lla ma acetileno-aire no se registró señal apreciable en - el galvanómetro correspondiente, lo cual indicaría que no existe potasio en la disolución o que está presente en muy pequeña proporción.

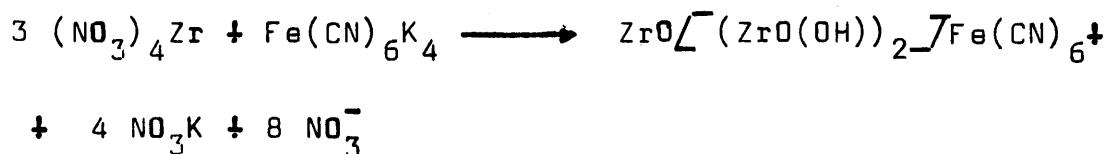
Se aspiró la disolución que contiene toda la muestra sin diluir con análogos resultados, indicando que el problema no contiene potasio.

Dada la posibilidad que el circonio presente pudiera actuar como refractario interfiriendo la de- terminación del potasio, se prepararon patrones acuosos del mismo en presencia de cantidades crecientes de cir- conio, estudiando la influencia de este, sobre la señal registrada Fig. 60.

Como se observa, solo cuando la relación $Zr/K > 8$ se produce una pequeña disminución en la inten- sidad medida, lo cual no justifica la ausencia de señal obtenida en la determinación del potasio presente en la muestra problema, puesto que no son posibles teóricamen- te relaciones Zr/K tan elevadas.

Concluimos pues, que la muestra no contiene potasio.

De los resultados obtenidos de 49.70% de Zr y 38.98% de $Fe(CN)_6^{4-}$, se deduce una relación $Zr/Fe(CN)_6^{4-} = 3$ esto es una posible fórmula como la descrita en la biblio- grafía (134) de $[Fe(CN)_6] [ZrO(OH)]_2 \cdot ZrO$, que co- rrespondería a una reacción del tipo:



con una estructura difícil de predecir por la tendencia del circonio a formar iones condensados muy complejos.

Estequiometría del Hexacianoferrato (II) de Torio

Con el fin de que el resultado obtenido sea el más representativo posible, se ha procedido también en este caso al análisis del precipitado obtenido después de la determinación volumétrica del catión como ferrocianuro insoluble, en presencia de ión hexacianoferrato (III) como indicador electroquímico.

El precipitado de color blanco, se filtra a través de un crisol de fondo poroso previamente tarado (poro 2.A.2), lavándose posteriormente hasta que las reacciones de identificación del hexacianoferrato (II) hexacianoferrato (III) y potasio resulten negativos.

Se seca el precipitado a 100 °C durante una hora y se tara. A continuación se trata con 20 ml de Na OH 0.5M, homogeneizándose perfectamente con ayuda de una varilla agitadora. El ión hexacianoferrato (II) pasa a la disolución mientras que el torio queda en forma de hidróxido insoluble, Se lava el precipitado convenientemente con agua destilada.

En el líquido de filtrado aforado a 100 ml, se ha determinado potenciométricamente el hexacionoferrato (II), y en el precipitado se ha determinado gravimétricamente el torio.

No se ha confirmado la presencia de potasio en la muestra problema.

Determinación del Hexacianoferrato (II).-

Se ha determinado en fracciones de 20 ml del volumen total de filtrado, aciduladas con H_2SO_4 2N, hasta pH francamente ácido. A continuación se valora potenciométricamente con MnO_4^- 0.01N. La valoración se sigue mediante una potenciometría a intensidad nula con un electrodo de platino como indicador y otro de calomelanos saturado como electrodo de referencia, obteniéndose un apreciable salto de potencial en el punto de equivalencia.

La determinación por duplicado del hexacianoferrato (II) presente en tres muestras de 70.80 mg. de ferrocianuro de torio, ha conducido a un peso promedio en las mismas de 33.29 mg, lo cual supone un porcentaje de 47.02 % de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en la muestra.

Determinación del Torio.-

El torio, una vez disuelto el ferrocianuro de torio, se encuentra como $\text{Th}(\text{OH})_4$ de color blanco; se lava varias veces con agua destilada y se calcina a 600 °C durante una hora con lo cual pasa a ThO_2 (133). El factor gravimétrico es 0.8788.

Los resultados obtenidos suponen un peso equivalente en ThO_2 de 42,67 mg, lo cual implica un porcentaje final de torio en la muestra del 52.97%.

Observamos pues, que los resultados obtenidos parecen confirmar una relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Th}^{4+}$ igual a

la unidad, ya que suponiendo que es $\text{Fe}(\text{CN})_6$ Th el precipitado que se forma, los porcentajes teóricos para dicho producto son:

	<u>% teóricos</u>	<u>% experimentales</u>
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	47.07	47.02
Th^{4+}	52.92	52.97

Ambos resultados son prácticamente concordantes, por lo que parece razonable dar como fórmula para el producto obtenido la anteriormente descrita.

Esta fórmula se mantiene constante a lo largo de todas las concentraciones de catión empleadas.

Los termogramas correspondientes, han sido llevados a cabo en la Sección de Termoanálisis y Reacciones en Estado Sólido, del Departamento de Química Analítica del C.S.I.C., por la Dra. García Clavel, a quien agradecemos su colaboración.

III.12.- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA, CON UN ELEC-
TRODO DE CALÓMELANOS Y OTRO DE PLATINO PULIDO

III.12.- Potenciometría a intensidad nula con un electrodo de calomelanos y otro de platino pulido.

III.12.1.- Montaje experimental.-

El montaje eléctrico necesario para llevar a cabo una potenciometría a intensidad nula es muy simple. En la Fig. 61 se recoge un esquema del circuito empleado, donde puede apreciarse cómo la diferencia de potencial se mide con la ayuda de un milivoltímetro electrónico. La resistencia equivalente de este aparato es muy elevada ($> 10^{12} \Omega$), por lo que la intensidad existente en el circuito es prácticamente nula.

El procedimiento consistió en esencia, en conectar adecuadamente el electrodo indicador y el de referencia a un milivoltímetro Metrhom Herisau E 516 Titriscop, cuyas escalas estaban elegidas en orden a conseguir la máxima precisión en la diferencia de potencial determinada. El montaje necesario se completa con un sistema de agitación magnética, que permite no solo un régimen de difusión estacionaria sino además la rápida homogeneización del valorante añadido.

III.12.2.- Modo Operatorio.-

La solución a valorar en cada caso estaba constituida por:

NO_3K c.s.p. 0,1 o 1M
12,5 ml de NO_3H 0,4N
 $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ c.s.p. 0,1M
 $(\text{NO}_3)_x\text{M}_y$ 0,01 o 0,001M c.s.p. la molaridad deseada
 H_2O c.s.p. 50 ml.

donde $(\text{NO}_3)_x \text{M}_y$ representa la sal del catión, que en forma de nitrato, se añadía a la solución a valorar.

El $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ añadido como reactivo valorante, había sido convenientemente factorizado con $\text{MnO}_4 \text{K}$ determinándose el punto final de esta valoración mediante una potenciometría a intensidad nula con un electrodo de platino como indicador y otro de calomelanos como referencia.

La adicción del reactivo valorante se hacía en pequeños volúmenes de igual magnitud, especialmente en las proximidades del punto de equivalencia, ya que de esta forma era fácilmente aplicable el método de la primera y segunda derivado para la determinación precisa del mismo.

La medida del potencial después de cada adicción de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$, se realizaba solo cuando éste estaba perfectamente estabilizado, ya que inicialmente se registra un brusco descenso en su valor, para luego paulatinamente ir aumentando hasta estabilizarse, lo cual es especialmente lento en las proximidades del punto de equivalencia.

III.12.3.- Discusión de los resultados.

Expondremos en este apartado los resultados obtenidos para cada catión independientemente, con objeto de resaltar las particularidades encontradas en cada caso, si bien el procedimiento y sistemática han sido análogos para cada uno de ellos.



VALORACION DE U(VI)

- 1- $6 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 2- $5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 3- $3 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 4- $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ (at 55°C)

Valoración de U(VI)..- Las curvas de valoración potenciométricas obtenidas en la determinación de este metal, son prácticamente coincidentes con las previstas teóricamente. La diferencia de potencial medida entre el electrodo de referencia y el electrodo indicador de platino es inicialmente muy elevada. El electrodo indicador se situará siempre a un potencial al cual la intensidad que circule por él sea nula. Los potenciales determinados inicialmente son mixtos, correspondientes al sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, por lo que están mal definidos y son poco reproducibles.

Cuando se ha alcanzado el punto de equivalencia, y con él la medida del potencial de equilibrio correspondiente al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la diferencia de potencial encontrada sufre un brusco descenso, que puede cifrarse en 30 mV/0,1 ml en las proximidades del punto de equivalencia para la valoración de una concentración en U(VI) de $7,5 \times 10^{-4}$ ión at gr/l., en las condiciones experimentales anteriormente expuestas.

El rango de amplitud entre el potencial inicial y el final de una valoración de este tipo es de 350 mV.

En la Fig. 61 hemos recogido algunos de los hábitos característicos obtenidos en función de la concentración del catión a valorar. Puede observarse, cómo el punto de equivalencia puede detectarse con facilidad, si bien, cuando la concentración de U(VI) en la solución problema es inferior a 5×10^{-4} ión at gr/l., el hábito obtenido discrepa de los anteriormente registrados ya que se aprecia un brusco descenso en los potenciales obtenidos apenas iniciada la valoración, para

luego recobrar su forma característica, de manera que el punto de equivalencia coincide con el teóricamente previsto.

Hemos interpretado este hecho teniendo en cuenta que para estas concentraciones de catión no se alcanza el producto de solubilidad necesario para la formación del ferrocianuro de uranio, por lo que todo el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ añadido inicialmente queda "libre", detectándose un punto final de la valoración adelantado. Cuando las concentraciones relativas son las adecuadas para que dicho producto de solubilidad se alcance, se reestablecen las condiciones teóricamente previstas y con ellas el hábito característico.

Ya expusimos anteriormente que un aumento en la temperatura de trabajo hace disminuir el producto de solubilidad se alcance, se reestablecen las condiciones teóricamente previstas y con ellas el hábito característico.

Ya expusimos anteriormente que un aumento en la temperatura de trabajo hace disminuir el producto de solubilidad del compuesto obtenido (130), por lo que se ha repetido esta valoración incrementando dicha temperatura, con lo que el hábito obtenido coincide desde el inicio de la valoración con el teóricamente previsto.

En estas condiciones el límite de detección ha sido establecido en $2,5 \times 10^{-5}$ ión at gr/l., con una temperatura de trabajo de 55 °C, siendo el incremento total en el potencial determinado de 110 mV, por lo que la determinación precisa del punto de equivalencia, exige el empleo de la representación de la $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$, frente a V.

Los puntos de equivalencia determinados en cada caso, confirman una relación entre el uranio problema y el ferrocianuro necesario para su determinación - cuantitativa de 4/3 que corrobora la estequiometría propuesta para el compuesto formado, con la inclusión del ión potasio en su estructura.

Hemos realizado asimismo valores paralelos en ausencia total de este ión alcalino, sustituyendo el electrolito fondo por NO_3Na , empleando asimismo las sales sódicas para cada uno de los componentes del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 62, en la que puede observarse como para las mismas concentraciones de U(VI) empleadas con anterioridad, los puntos de equivalencia obtenidos discrepan notablemente encontrando una relación $\text{U(VI)}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}=2$ para el compuesto obtenido en estas condiciones, que confirma la posible reacción



La amplitud de los potenciales en las curvas de valoración potenciométricas correspondientes, son inferiores a las obtenidas, para las mismas concentraciones, en presencia de K^+ lo que asevera la menor insolubilidad del ferrocianuro de uranio formado en este caso, como ya intuíamos en el estudio de las curvas intensi-potencial correspondientes.

El límite de detección conseguido en este caso ha sido de $7,5 \times 10^{-5}$ ión at gr/l., bastante superior al obtenido anteriormente, lo que confirma la conveniencia de llevar a cabo esta determinación en presencia de ión potasio.

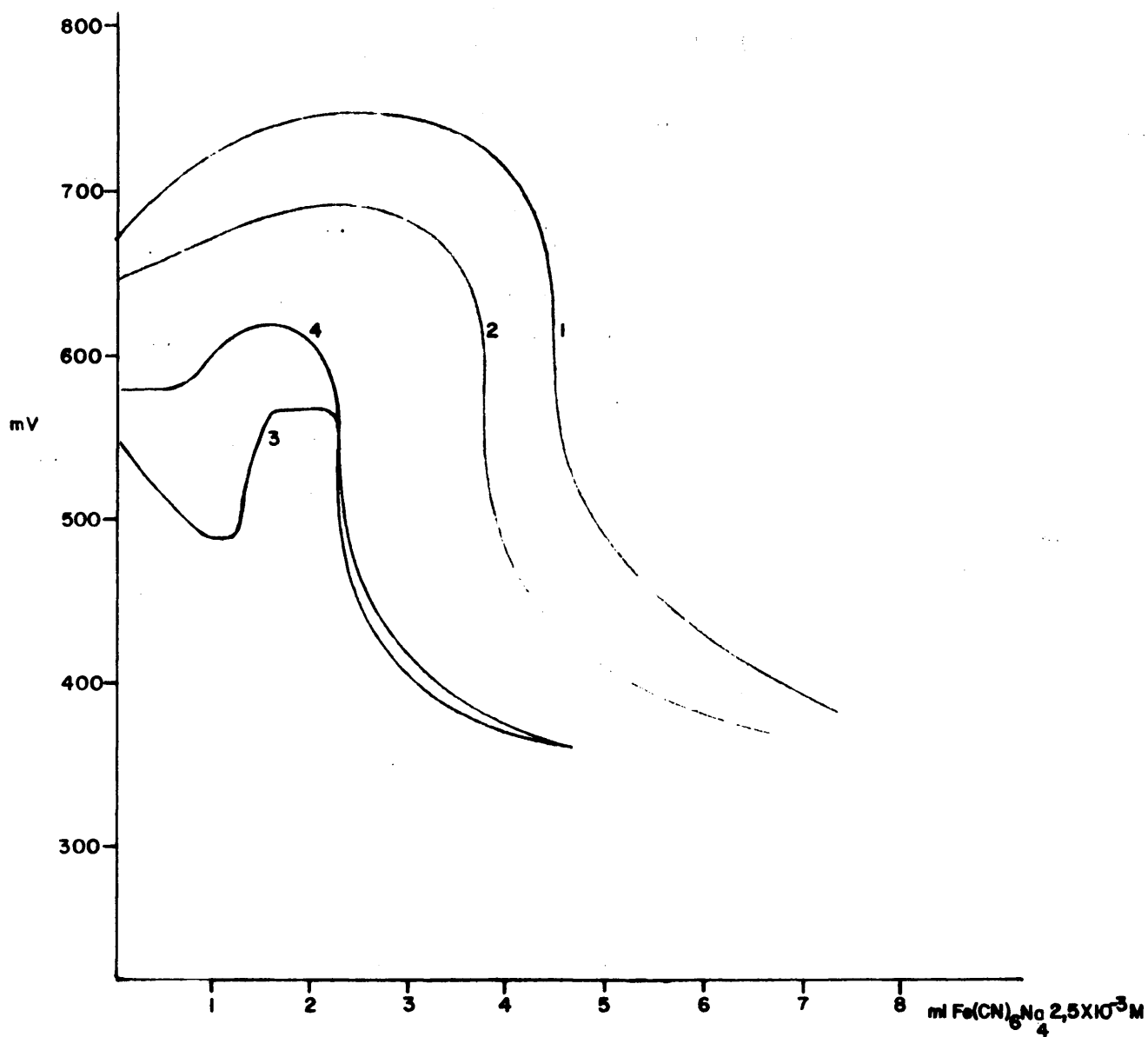


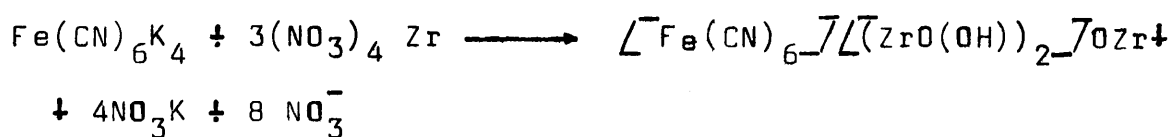
FIG .62- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA (Pt-CALOMELANOS)

VALORACION DE U(VI) EN AUSENCIA DE POTASIO

- 1- $6 \times 10^{-4} M$
- 2- $5 \times 10^{-4} M$
- 3- $3 \times 10^{-4} M$
- 4- $3 \times 10^{-4} M$ (a $55^{\circ}C$)

Valoración de Zr(IV)..- Las predicciones teóricas realizadas para la valoración precipitométrica de circonio como ferrocianuro insoluble, con el empleo del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ como indicador electroquímico, coincide en esencia con los hallados experimentalmente. La diferencia de potencial obtenida inicialmente entre el electrodo de calomelanos saturado y el correspondiente electrodo indicador de platino es muy elevada, manteniéndose prácticamente constante hasta las proximidades del punto de equivalencia donde sufre un brusco descenso, como consecuencia de la aparición del potencial de equilibrio correspondiente al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Para una concentración en circonio problema de 5×10^{-4} ión at gr/l., la diferencia entre los potenciales inicial y final es del orden de 300 mV, según se recoge en la Fig. 63, -donde puede observarse también la relación obtenida entre el circonio problema y el hexacianoferrato (II) añadido para su valoración, de manera que se obtiene para el producto formado una relación $\text{Zr}^{4+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 3$, que parece corresponder a una reacción del tipo



ya descrita por otros autores (134), y que ha sido corroborada mediante la determinación por vía clásica de la estequiometría del producto sólido obtenido.

Esta relación se ha obtenido en todos los casos, aun en ausencia de ión potasio, por lo que parece

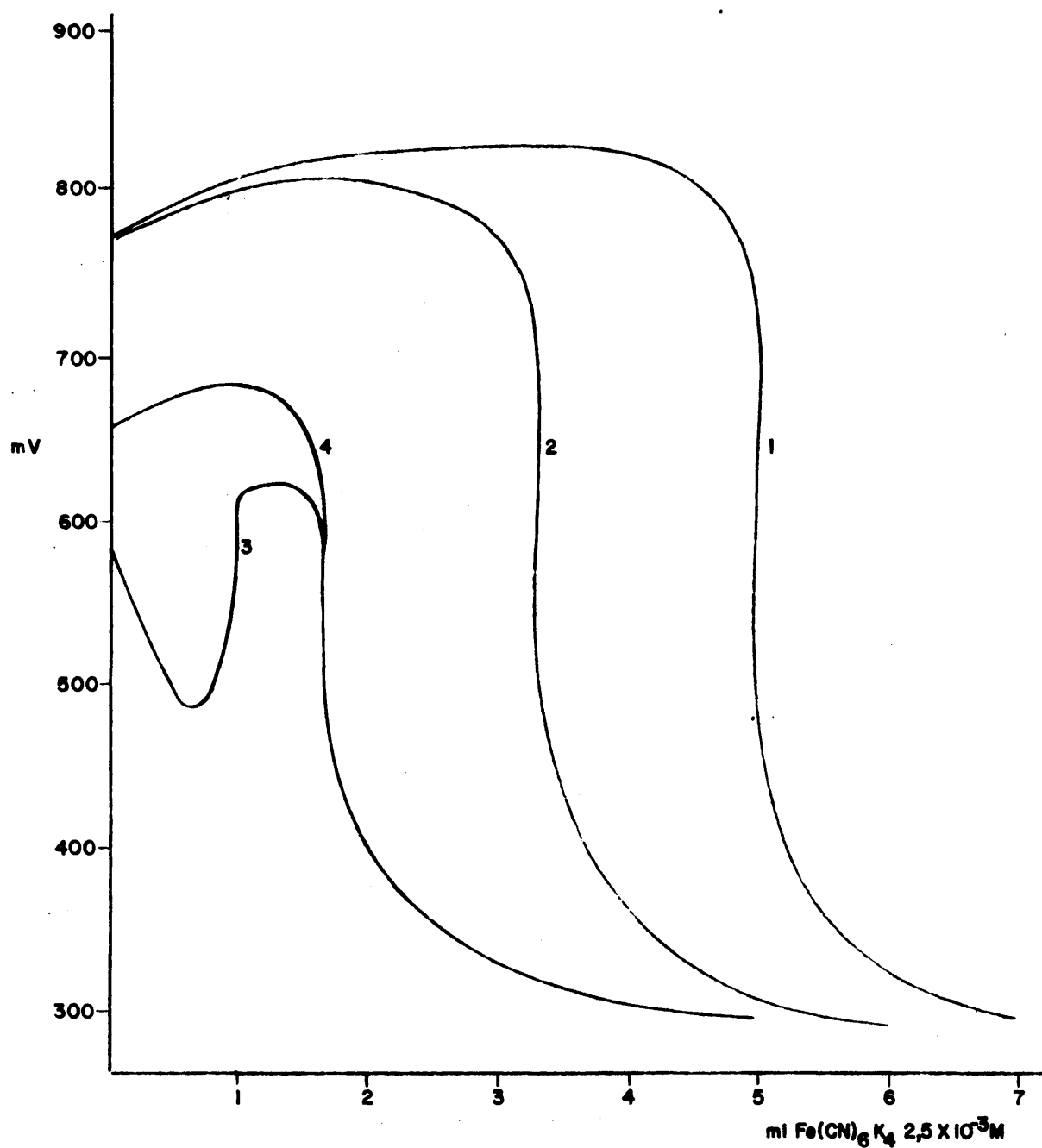


FIG. 63 - POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA (Pt - CALOMELANOS)

VALORACION DE Zr(IV)

- 1 - $7,5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 2 - $5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 3 - $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 4 - $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (a 55°C)

ser éste el único compuesto que se forma en nuestras condiciones de trabajo.

El límite de detección lo hemos situado para una concentración de 4×10^{-5} ión at gr/l., ya que el decremento total en el potencial determinado es solo 120mV, lo cual dificulta la obtención precisa del punto de equivalencia; al mismo tiempo se produce el fenómeno anteriormente indicado del brusco descenso en el potencial medido al iniciarse la valoración, al no alcanzarse el producto de solubilidad necesario para la formación del ferrocianuro de circonio. La aplicación de temperaturas de trabajo más elevadas, mejora en parte el hábito obtenido que si bien no llega a ser en estas condiciones plenamente coincidentes con el teórico, permite la detección del punto final de la valoración.

Es especialmente importante en esta determinación potenciométrica, que al no circular intensidad alguna por el electrodo de trabajo, éste no se recubre de ningún tipo de depósito, lo que hace que se pueda aplicar en la determinación de elevadas concentraciones de catión, y que la reproducibilidad de los resultados sea por tanto satisfactoria.

Valoración de Th(IV)..- Los resultados obtenidos en la determinación precipitométrica de este catión, con detección del punto final de la misma, mediante una potenciometría a intensidad nula, son análogos a los obtenidos para los otros cationes ensayados.

La diferencia entre los potenciales inicial y final para una concentración de torio en disolución de 5×10^{-4} ión at g/l., es de 250 mV, inferior a las an-

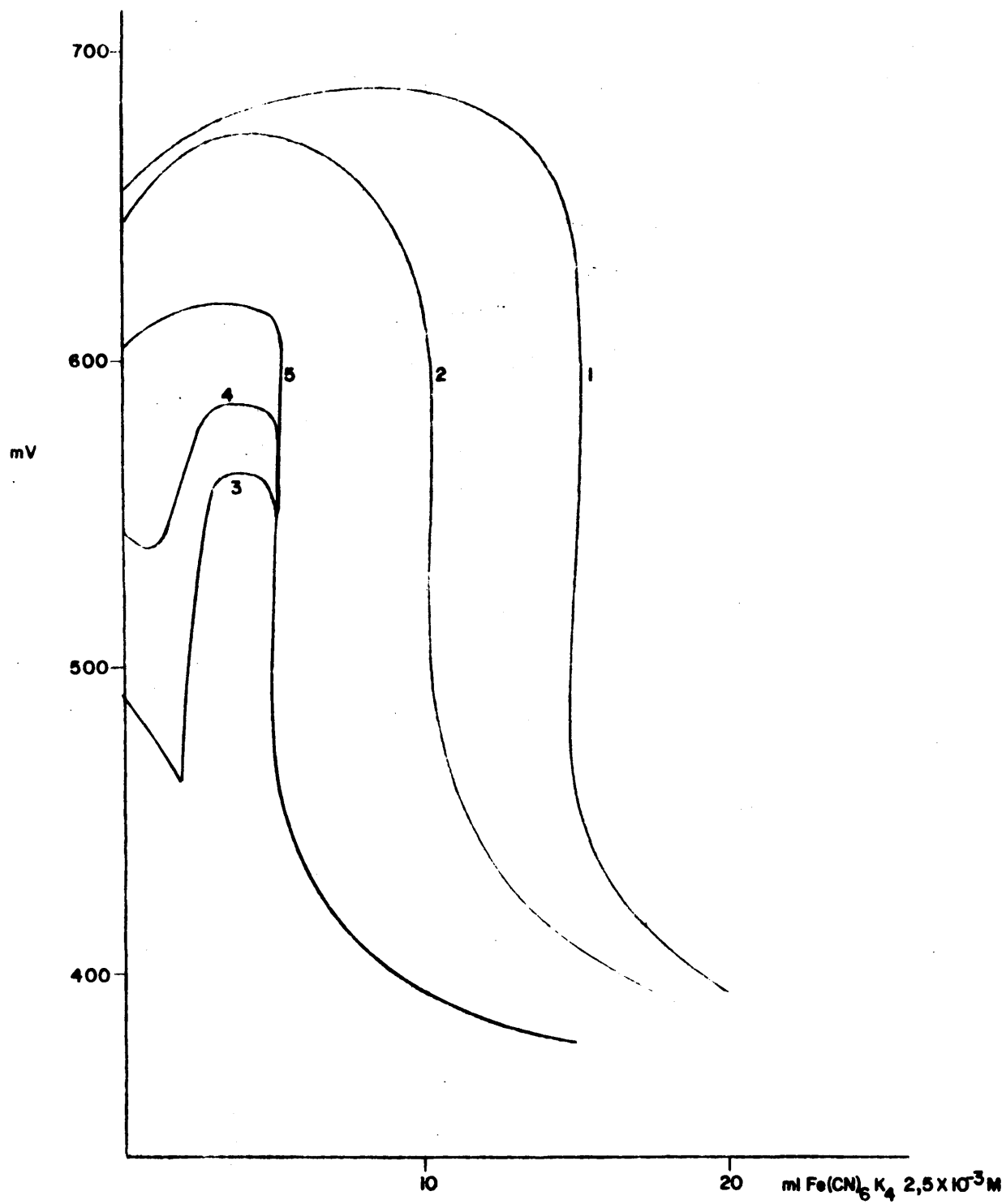


FIG.64 - POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA (P1 - CALOMELANOS)

VALORACION DE Th(IV)

- 1 - $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 2 - $5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 3 - $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (FONDO N_3K 1M)
- 4 - $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (FONDO N_3K 0.1M)
- 5 - $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (FONDO N_3K 0.1M y 55°C)

teriormente obtenidas ya que el de torio es el menos in soluble de los ferrocianuros ensayados Fig. 64.

Los problemas, y sus correspondientes soluciones, son similares a los anteriormente descritos. El límite inferior de determinación lo hemos situado para una concentración de 5×10^{-5} ión at gr/l., si bien ha de trabajarse a una temperatura de 55 °C y con un electrolito fondo en concentración 0,1M, a fin de rebajar el producto de solubilidad del compuesto formado.

El punto final determinado en este caso, confirma una relación entre el $\text{Th}^{4+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ igual a la unidad, para el ferrocianuro encontrado. Dicho punto puede detectarse fácilmente ya que en sus proximidades se produce una caída de potencial de 25 mV/0,1 ml en la adición de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$.

La precisión relativa obtenida en la valoración de cada catión, se ha deducido a partir de la determinación de seis muestras independientes con una concentración final para cada una de ellas de 5×10^{-4} ión at-gr/l., esto es en la valoración de 10 ml de solución $2,5 \times 10^{-3}$ M para cada catión, convenientemente tamponada y aforada a 50 ml como expusimos anteriormente. El $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ añadido como reactivo valorante tenía una concentración $2,5 \times 10^{-3}$ M.

Los resultados obtenidos se reúnen en las siguientes tablas.

TABLA VII

<u>mg de U(VI)</u> <u>puestos</u>	<u>ml de Fe(CN)₆K₄</u> <u>teóricos</u>	<u>ml de Fe(CN)₆K₄</u> <u>gastados</u>	<u>mg de U(VI)</u> <u>encontrados</u>
5,95	7,50	7,53	5,97
5,95	7,50	7,46	5,91
5,95	7,50	7,58	6,01
5,95	7,50	7,58	6,01
5,95	7,50	7,41	5,87
5,95	7,50	7,42	5,88

El valor promedio encontrado es de 5,94 mg, lo que supone un error relativo por defecto del 0,16%. La desviación standard es de 0,063, con un porcentaje relativo de 1,06%, que confirma la precisión y reproducibilidad conseguida en estas condiciones.

Ninguno de los valores obtenidos ha de ser rechazado según el criterio habitualmente establecido de $\pm 2,5$ s.

TABLA VIII

<u>mg de Zr(IV)</u> <u>puestos</u>	<u>ml de Fe(CN)₆K₄</u> <u>teóricos</u>	<u>ml de Fe(CN)₆K₄</u> <u>gastados</u>	<u>mg de Zr(IV)</u> <u>encontrados</u>
2,28	3,33	3,30	2,25
2,28	3,33	3,35	2,29
2,28	3,33	3,39	2,32
2,28	3,33	3,27	2,23
2,28	3,33	3,30	2,25
2,28	3,33	3,41	2,33

La masa promedio de circonio encontrada es de 2,27 mg, que representa un error relativo del 0,44% por defecto, con una desviación standard relativa de 1,81%,

sin que ninguno de los valores experimentales haya de ser rechazado según el criterio adoptado anteriormente.

TABLA IX

<u>mg de Th(IV)</u> <u>puestos</u>	<u>ml de Fe(CN)₆K₄</u> <u>teóricos</u>	<u>ml de Fe(CN)₆K₄</u> <u>gastos</u>	<u>mg de Th(IV)</u> <u>encontrados</u>
5,80	10,00	10,08	5,84
5,80	10,00	10,00	5,80
5,80	10,00	9,95	5,77
5,80	10,00	10,12	5,86
5,80	10,00	9,91	5,74
5,80	10,00	9,90	5,74

El valor promedio en la masa de torio encontrado es de 5,79 mg, lo que supone un porcentaje de error relativo con respecto a la considerada como verdadera de 0,17% por defecto, con una desviación standard de 0,050 que supone por lo tanto, un porcentaje del 0,87%, que nos da una idea de la precisión lograda en estas condiciones.

Podemos concluir pues, que este método de detección es particularmente adecuado para elevadas concentraciones de catión en disolución ya que no se produce la pasivación del electrodo indicador, por lo que la precisión y reproducibilidad conseguidas son notables.

El empleo de electrodos indicadores distintos al de platino, no mejora los resultados obtenidos, así el de grafito origina una mayor dispersión en los puntos de equivalencia determinados para una concentración fija de catión, por lo que no se recomienda su empleo.

III.13.- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA CON DOS ELEC-
TRODOS INDICADORES DE DISTINTA NATURALEZA.

III.13.- Potenciometría a intensidad nula, con dos electrodos indicadores de distinta naturaleza.

III.13.1.- Montaje Experimental.

El dispositivo eléctrico necesario en la realización de una valoración potenciométrica con dos electrodos indicadores de distinta naturaleza, es muy simple y totalmente análogo al descrito en III.12.1, sustituyendo al electrodo de calomelanos por otro de naturaleza inatacable. En efecto basta con unir ambos electrodos indicadores, introducidos en la solución que contiene el catión a valorar, mediante un milivoltímetro de alta impedancia, para que la diferencia de potencial registrada por el mismo nos de información sobre el desarrollo de la precipitometría que se quiere realizar, Fig. 65.

En nuestro caso se ha empleado un milivoltímetro Metrhom Herisau E 516 Titriscop.

III.13.2.- Modo Operatorio.

En una célula de electrolisis Metrhom Ea 875-20 se procedía a la valoración del metal a determinar en cada caso, contenido en una solución que con un volumen final de 50 ml, se preparaba según el esquema que se propone:

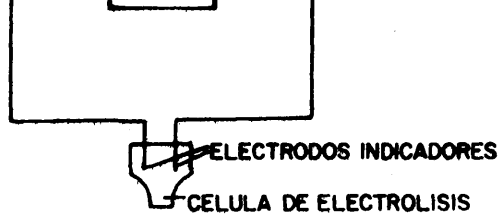
Electrolito fondo (NO_3K 0,1M)

Tampón (12,5 ml de NO_3H 0,4N)

$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ c.s.p. 0,1M

x ml de $(\text{NO}_3)_x\text{M}_y$ c.s.p.c.d.

H_2O c.s.p. 50 ml.



CIRCUITO ELECTRICO UTILIZADO

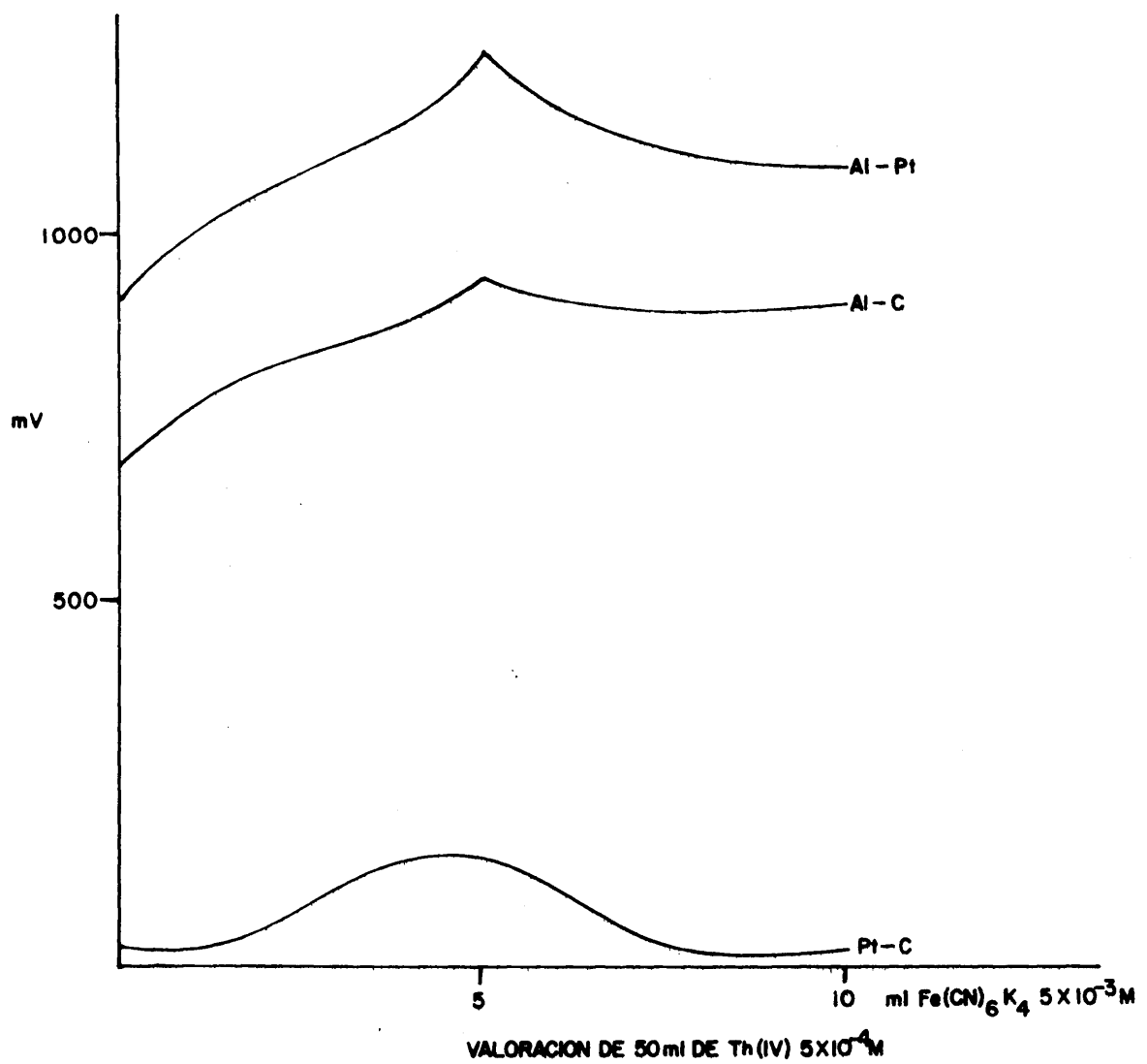


FIG .63 -POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA
CON DOS ELECTRODOS INDICADORES

donde x representa el volumen de solución factorizada de cada catión, que en forma de nitratos se añade a fin de conseguir la concentración deseada.

Los electrodos indicadores que hemos empleado han sido de platino, grafito y aluminio, combinándolos adecuadamente para obtener el punto de equivalencia con la mayor precisión.

Dado el hábito particular de la curva potenciométrica que debe obtenerse teóricamente, con un pronunciado aumento en el potencial determinado en el punto final de la valoración, está especialmente recomendado en este caso el empleo del método de la derivada segunda en la detección del mismo, lo que conlleva la adicción en pequeños volúmenes del reactivo valorante y todos ellos de -- igual magnitud.

La estabilización del potencial medido es lenta en las proximidades del punto de equivalencia, si bien en ningún caso el tiempo necesario para llevar a cabo una determinación de este tipo fué superior a los veinte minutos.

III.13.3.- Discusión de los Resultados.

Los resultados obtenidos presentan gran similitud con los que pueden deducirse de las correspondientes curvas intensidad-potencial. Según el montaje eléctrico utilizado, la intensidad que debe circular por cada electrodo es nula a lo largo de toda la valoración, de ahí que inicialmente la diferencia de potencial determinada entre ambos tenga un valor apreciable, especialmente cuando las curvas voltamperométricas correspondien-

tas difieren mucho entre sí, como es el caso de las obtenidas sobre aluminio con respecto a las registradas - sobre platino y grafito.

En las proximidades del punto de equivalencia la zona de electroactividad se amplía, por lo que la diferencia de potencial aumenta hasta la aparición de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, con lo que se pasa a determinar el potencial de equilibrio correspondiente al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, que produce un brusco descenso en los potenciales registrados.

El volumen de reactivo valorante, al cual se produzca la máxima diferencia en el potencial determinado, deberá ser considerado como el de equivalencia y utilizado para deducir la masa de catión problema.

Los resultados conseguidos se recopilan en las Fig. 65 y 66 donde se resumen para cada catión los resultados obtenidos en la determinación de una concentración de 5×10^{-4} ión at g/l., para cada uno de ellos, empleando $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ $2,5 \times 10^{-3}$ M como reactivo valorante.

Los puntos de equivalencia obtenidos confirman una vez más las diferentes estequiometrías propuestas.

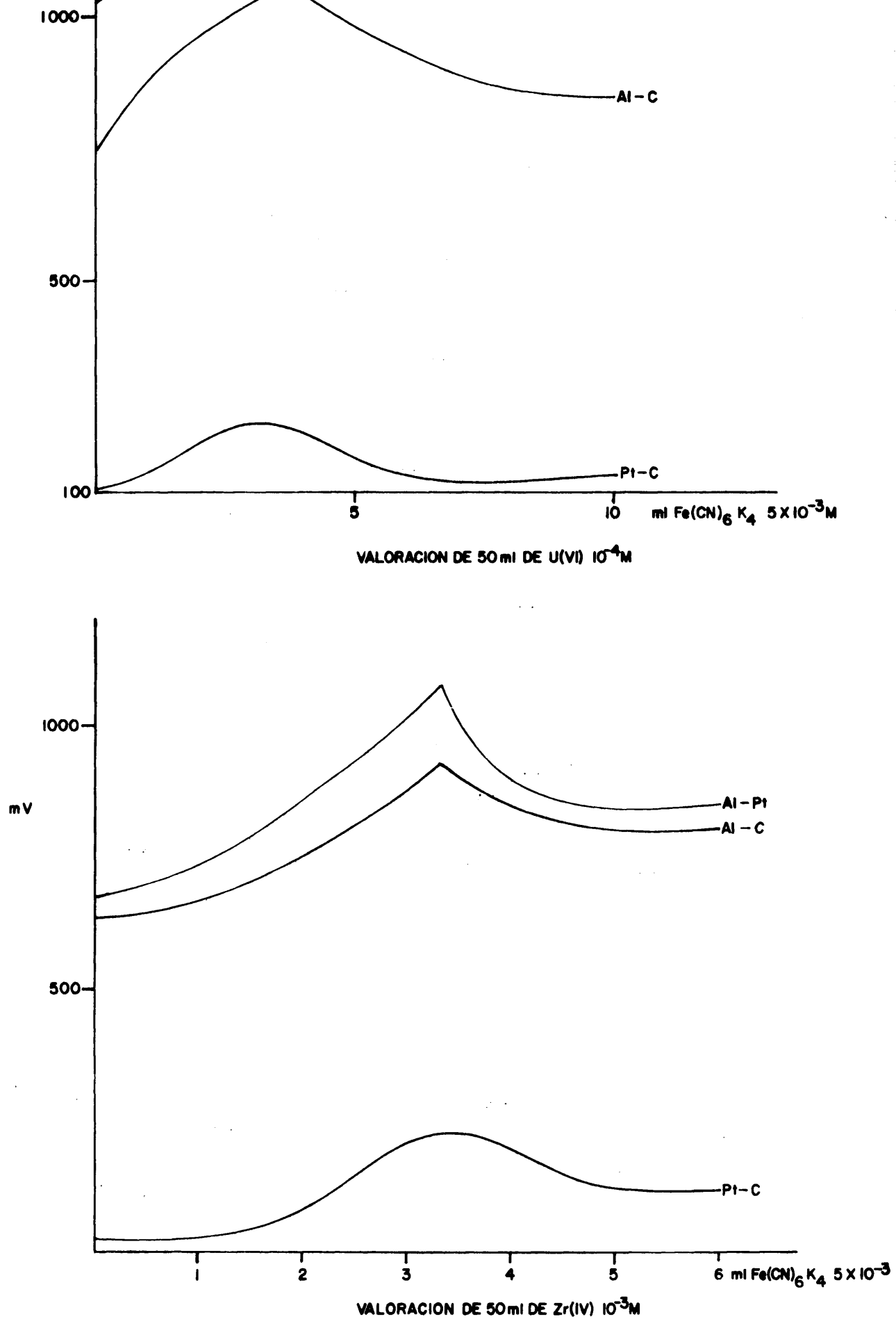
Puede observarse cómo la pareja platino-grafito no conduce a buenos resultados ya que, como comentamos, sus curvas de intensidad-potencial son muy análogas, por lo que las diferencias de potencial determinadas son pequeñas, no detectándose con precisión el punto de equivalencia.

La introducción del electrodo de aluminio como uno de los electrodos indicadores, mejora notablemente el hábito obtenido, pudiendo ser utilizado con excelentes resultados, junto con los electrodos de grafito y

platino indistintamente.

Como ya comentamos en apartados anteriores, III,12.3, cuando la concentración de catión a determinar es baja conviene elevar la temperatura de trabajo a unos 55°C, con lo que se consigue rebajar el límite de detección, que coincide en cada caso con el obtenido mediante la potenciometría a intensidad nula con un solo electrodo indicador, siendo similares asimismo, la precisión relativa de ambos procedimientos.

La pareja aluminio-platino parece ser la más adecuada para llevar a cabo esta determinación, en nuestras condiciones de trabajo.



**FIG. 66 - POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD NULA CON
DOS ELECTRODOS INDICADORES**

III.14.- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD CONSTANTE, NO NULA,
CON UN ELECTRODO DE CALOMELANOS SATURADO Y UN
ELECTRODO DE PLATINO PULIDO.

III.14.- Potenciometría a intensidad constante, no nula, con un electrodo de calomelanos saturado y un electrodo de platino pulido.

III.14.1.- Montaje Experimental.-

El circuito eléctrico que ha de emplearse estará en función de la necesidad de hacer circular una intensidad constante, y muy pequeña, por el electrodo - indicador. La intensidad se mantiene constante, cualesquiera que sean los fenómenos producidos en la célula de electrolisis, gracias a una fuente de tensión bastante elevada y constante (pila o fuente de alimentación estabilizada) y una gran resistencia variable en serie con la célula.

En la Fig. 67 se esquematiza el montaje eléctrico necesario para llevar a cabo esta valoración. La ecuación del circuito puede describirse por:

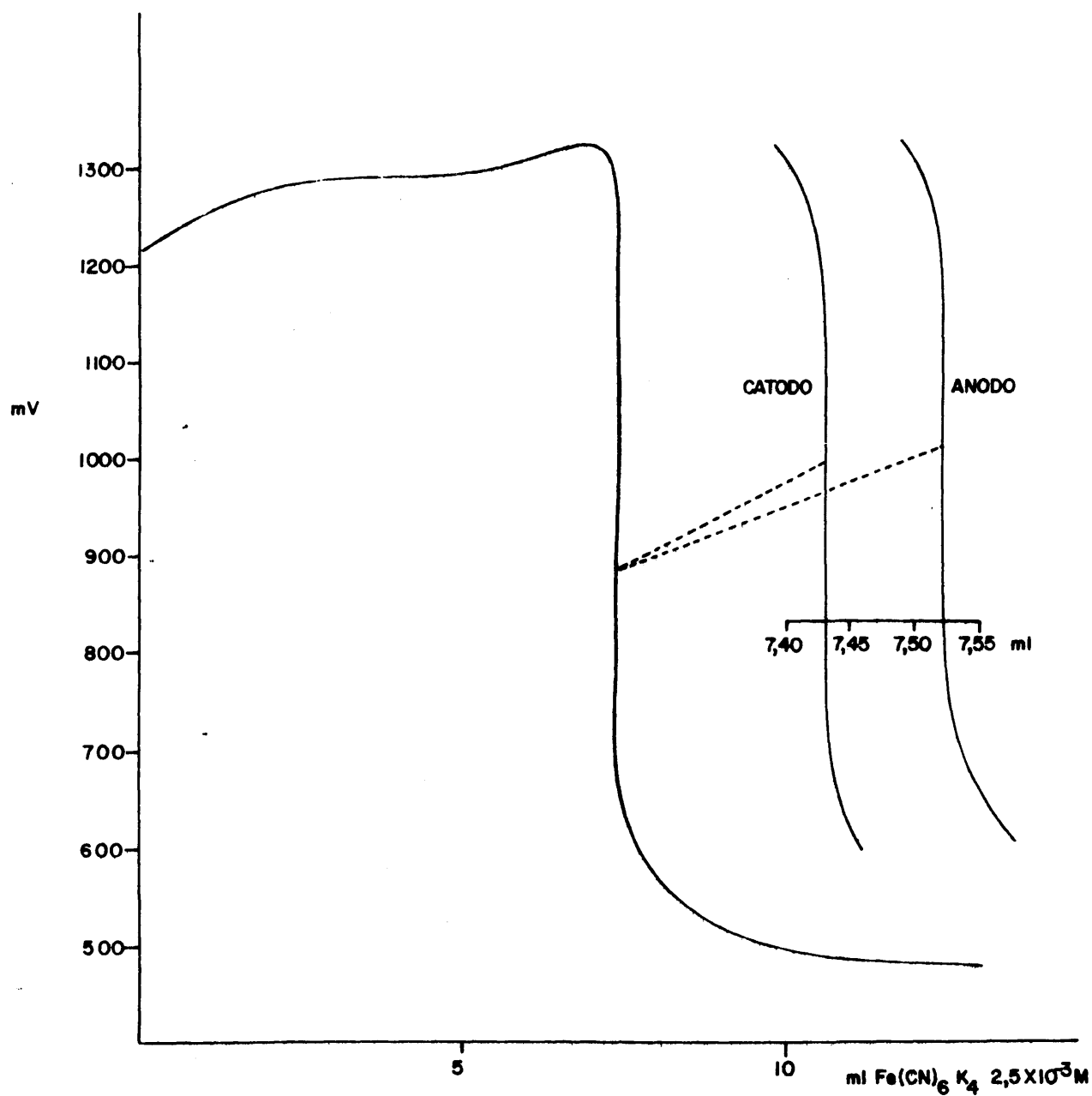
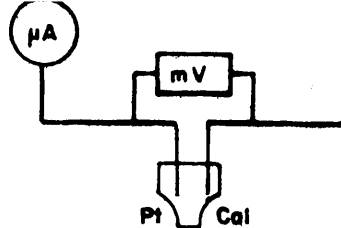
$$V - \Delta E - iR = 0 \quad (1)$$

siendo V la tensión de la fuente eléctrica; ΔE , la diferencia de potencial entre los electrodos, R la resistencia total del circuito e i la intensidad de la corriente. A partir de la anterior expresión (1):

$$i = \frac{V - \Delta E}{R}$$

para que i sea independiente de E , es suficiente con que $V \gg \Delta E$, con lo cual

$$i \approx \frac{V}{R} \approx 1 \mu A$$



VALORACION DE 50 ml DE $\text{U(VI)} 5 \times 10^{-4} \text{M}$ ($i = 4 \mu\text{A}$)

FIG.67-POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD IMPUESTA UN ELECTRODO INDICADOR Y OTRO DE REFERENCIA

si la resistencia intercalada es de $10\text{ M}\Omega$, y la tensión de la fuente es de 10 V . No es conveniente la aplicación de intensidades de trabajo del orden de las residuales, ya que no se obtienen resultados reproducibles.

Variando adecuadamente la resistencia intercalada, se consigue la variación en la intensidad impuesta, pudiendo efectuarse de este modo el estudio de la influencia de dicho parámetro sobre el punto de equivalencia.

El milivoltímetro empleado en este caso fué también el Metrohm Herisau E-516, con una fuente de alimentación Shandon Vokam SAE 2761, a la que se unía una caja de resistencias variables, que permitía intercalar un amplio rango de las mismas.

III.14.2.- Modo Operatorio.-

La solución que contiene el metal a determinar en cada caso, se preparaba según el procedimiento anteriormente descrito (III.12.1) por lo que no vamos a detallar aquí su preparación una vez más.

Son dos las variables que han de estudiarse en esta determinación, de una parte la actuación del electrodo indicador como cátodo o ánodo y de otra la influencia de la intensidad impuesta en el resultado final.

Ya se vió en el correspondiente apartado teórico (II.6.1.3.), cómo el comportamiento catódico del electrodo indicador originaba puntos de equivalencia sistemáticamente por defecto, siendo este error proporcional a la intensidad impuesta. Por el contrario, cuando dicho electrodo indicador actúa como ánodo, los puntos obtenidos presentan errores por exceso, proporcionales,

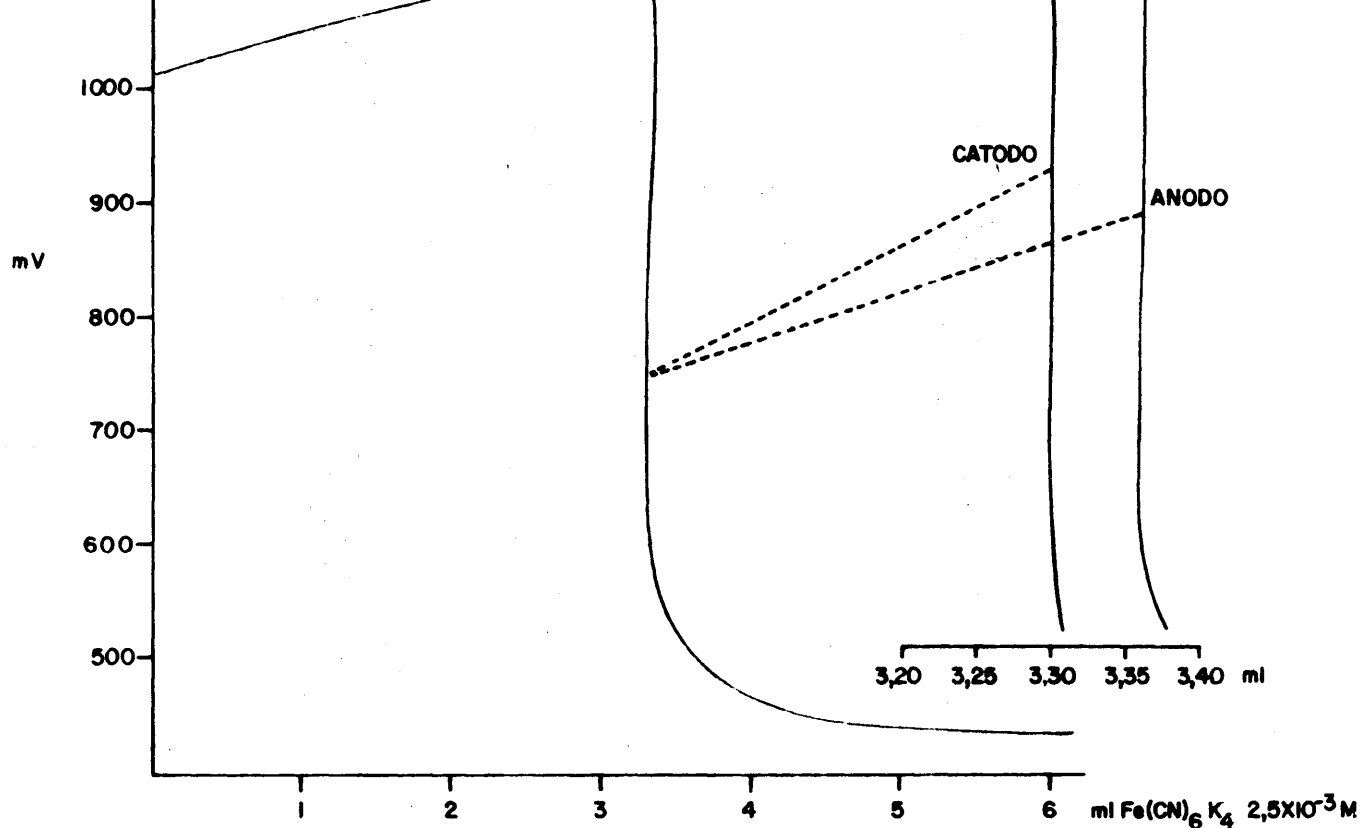
en principio, también a la intensidad de trabajo. Es por esto que ambas variables hayan de ser estudiadas conjuntamente, para obtener las condiciones óptimas de determinación de los cationes ensayados.

La influencia de la intensidad de trabajo, para una misma concentración de catión, se realizaba sobre la misma disolución problema, ya que basta con variar adecuadamente la resistencia intercalada en el circuito, para obtener los diversos puntos de equivalencia correspondientes a la valoración efectuada.

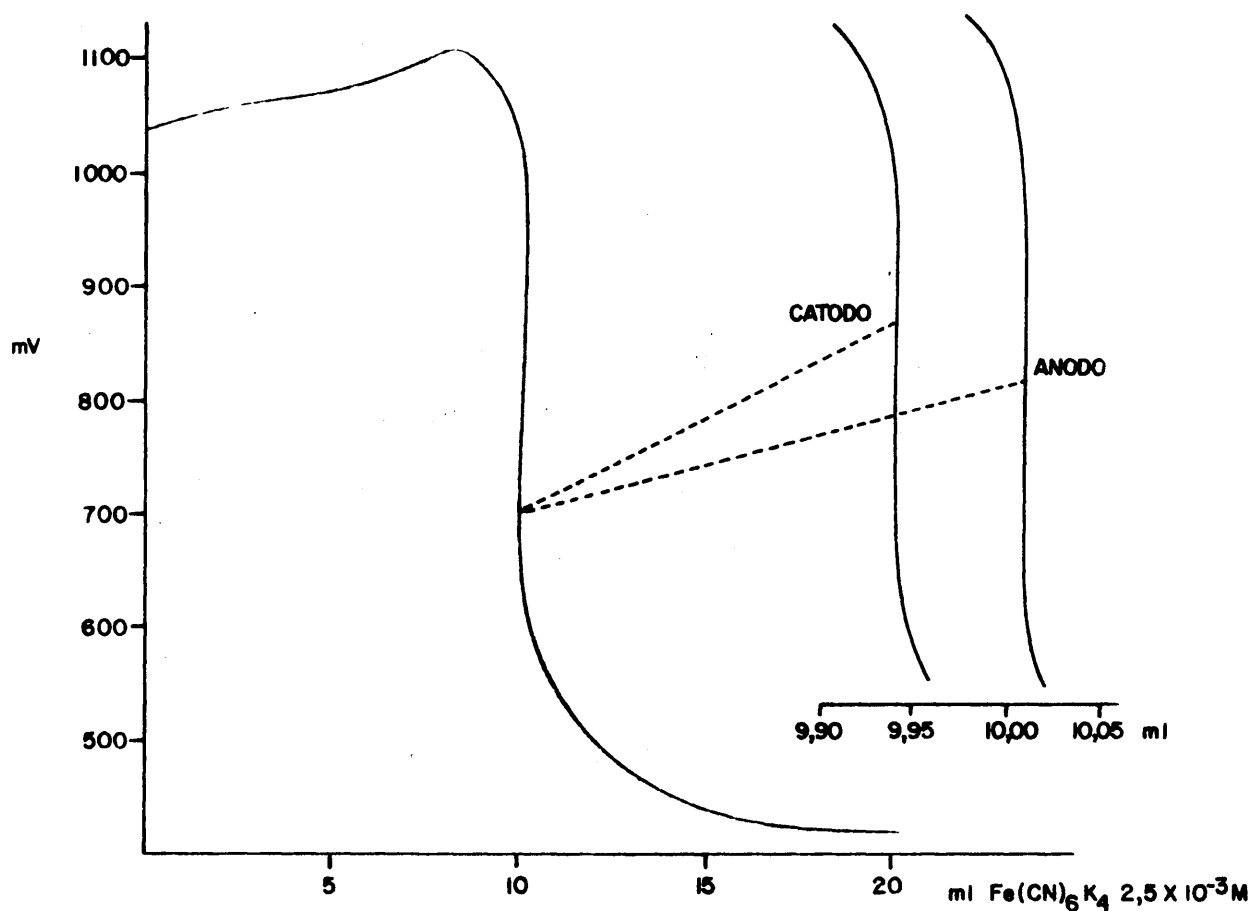
En las Fig. 67 y 68 se recogen algunas de las curvas potenciométricas encontradas, pormenorizando las proximidades del punto de equivalencia, en función de la actuación del electrodo indicador y de la intensidad impuesta.

El hábito obtenido fué el teóricamente previsto, con un tramo de potenciales prácticamente constante y - que correspondía a la medida de potenciales mixtos del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, para decaer bruscamente con la aparición del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, con lo que se empezaría a medir el potencial de equilibrio correspondiente al sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, que origina otro tramo con valores constantes de potencial.

Como consecuencia de la débil corriente que circula por el electrodo indicador, al finalizar la valoración se aprecia alrededor de éste una tenue película del ferrocianuro insoluble del catión correspondiente, que altera profundamente los resultados obtenidos - cuando su espesor es apreciable, de ahí la conveniencia de no aplicar intensidades de trabajo superiores en nin-



VALORACION DE 50 ml DE $\text{Zr(IV)} \ 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (4 μA)



VALORACION DE 50 ml DE $\text{Th(IV)} \ 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (2 μA)

FIG.68-POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD IMPUESTA UN ELECTRODO INDICADOR Y OTRO DE REFERENCIA

gún caso a 25 μ A ya que las distorsiones producidas en las curvas de valoración potenciométricas impiden la determinación precisa de su punto de equivalencia.

La falta de reproducibilidad en los resultados exige someter al electrodo de platino, a un tratamiento de tipo químico, para conseguir, de una parte, la eliminación de cualquier traza de ferrocianuro metálico adherido al mismo, y de otra, el conseguir una superficie de naturaleza constante, para hacer fácilmente comparables los resultados obtenidos.

Con este fin, el electrodo de platino se introduce en una solución de NaOH 1M a ebullición durante unos segundos, con lo cual se disuelven los depósitos de ferrocianuro de uranio y circonio. Análogos resultados se consiguen, para el ferrocianuro de torio, con una solución saturada de CO_3NaK a 80°C. Posteriormente se introduce el electrodo de trabajo en una solución de HCl (1:1) a ebullición, con lo cual quedaba listo para sucesivas valoraciones potenciométricas.

III.14.3.- Discusión de los Resultados.

Los resultados obtenidos, se recopilan en las tablas X, XI y XII, en las que hemos resumido los valores alcanzados en la determinación de una concentración de catión que fué en todos los casos de 5×10^{-4} ión at/l, esto es en la valoración de 10 ml de solución factorizada $2,5 \times 10^{-3}$ M para cada catión y llevada a 50 ml, con ferrocianuro potásico de la misma concentración como reactivo valorante.

TABLA X

Potenciometría a intensidad impuesta

Valoración de 5,95 mg de U(VI). Volumen teórico necesario 7,50 ml

Electrodo indicador actuando como cátodo

Electrodo indicador actuando como cátodo					Electrodo indicador actuando como ánodo				
ml de Fe(CN) ₆ K ₄ gastados					ml de Fe(CN) ₆ K ₄ gastados				
mg de U(VI) encontrados					mg de U(VI) encontrados				
4 μ A	10 μ A	25 μ A	4 μ A	10 μ A	25 μ A	4 μ A	10 μ A	25 μ A	4 μ A
7,46	7,40	7,33	5,91	5,87	4,81	7,55	7,58	7,62	5,98
7,41	7,38	7,30	5,87	5,85	5,79	7,59	7,59	7,63	6,02
7,42	7,38	7,28	5,88	5,85	5,77	7,50	7,61	7,60	5,95
7,50	7,44	7,38	5,95	5,90	5,85	7,52	7,63	7,66	5,96
7,44	7,43	7,40	5,90	5,89	5,87	7,54	7,56	7,61	5,98
7,48	7,45	7,39	5,93	5,91	5,86	7,55	7,56	7,64	5,98

\bar{X}

5,90 5,87 5,82

\bar{X}

5,97 6,01 6,04

%E - 0,84 - 1,34 - 2,18

%E

+ 0,33 + 1,00 + 1,51

TABLA XI

Potenciometría a intensidad imouesta

Valoración de 2,28 mg de Zr(IV). Volumen teórico necesario 3,33 ml

<u>Electrodo indicador actuando como cátodo</u>					<u>Electrodo indicador actuando como ánodo</u>				
ml de Fe(CN) ₆ K ₄ gastados		mg de Zr(IV) encontrados			ml de Fe(CN) ₆ K ₄ gastados		mg de Zr(IV) encontrados		
4 μ A	10 μ A	25 μ A	4 μ A	10 μ A	25 μ A	4 μ A	10 μ A	25 μ A	4 μ A
3,32	3,30	3,24	2,27	2,25	2,21	3,36	3,40	3,45	2,30
3,33	3,28	3,24	2,28	2,24	2,21	3,39	3,41	3,47	2,32
3,30	3,26	3,20	2,25	2,23	2,19	3,35	3,40	3,44	2,29
3,30	3,28	3,18	2,25	2,24	2,17	3,35	3,39	3,34	2,29
3,32	3,26	3,21	2,27	2,23	2,19	3,37	3,42	3,49	2,30
3,31	3,25	3,18	2,26	2,22	2,17	3,39	3,44	3,47	2,32
\bar{X}			2,26	2,23	2,19	\bar{X}			2,30
$\%E$			-0,87	-2,19	-3,94	$\%E$			+0,87
									+2,19
									+3,94

TABLA XII

Potenciometría a intensidad impuesta

Valoración de 5,80 mg de Th(IV). Volumen teórico necesario 10,00 ml

Electrodo indicador actuando como cátodo						Electrodo indicador actuando como ánodo					
ml de Fe(CN) ₆ K ₄ gastados			mg de Th(IV) encontrados			ml de Fe(CN) ₆ K ₄ gastados			mg de Th(IV) encontrados		
2 μ A	6 μ A	20 μ A	2 μ A	6 μ A	20 μ A	2 μ A	6 μ A	20 μ A	2 μ A	6 μ A	20 μ A
9,98	9,95	9,82	5,78	5,77	5,69	10,06	10,16	10,27	5,83	5,89	5,95
9,96	9,93	9,80	5,77	5,75	5,68	10,09	10,19	10,31	5,85	5,91	5,97
9,98	9,95	9,76	5,78	5,77	5,66	10,03	10,20	10,28	5,81	5,91	5,96
9,97	9,91	9,78	5,78	5,74	5,67	10,01	10,12	10,30	5,80	5,86	5,97
9,95	9,87	9,82	5,77	5,72	5,69	10,01	10,18	10,33	5,80	5,90	5,99
9,97	9,89	9,75	5,78	5,73	5,65	10,05	10,16	10,31	5,82	5,89	5,97
\bar{X}			5,77	5,74	5,67	\bar{X}			5,81	5,89	5,96
%E			-0,51	-1,03	-2,28	%E			+0,17	+1,55	+2,75

Se confirma una vez más, las diferentes estequiometrías propuestas y los errores sistemáticos que con esta determinación se cometen. Es particularmente - ilustrativo el caso de la valoración del $Zr(IV)$, ya que los errores relativos cometidos con el empleo del electrodo indicador como ánodo y cátodo, son iguales en valor absoluto, si bien de distinto signo. De aquí la conveniencia de realizar esta determinación por duplicado, - cambiando cada vez la actuación del electrodo indicador, con lo que el punto de equivalencia exacto estará intercalado entre ambos. La aplicación de pequeñas intensidades, minimizan dicho intervalo por lo que los resultados podrán ser obtenidos con una alta exactitud.

Las intensidades óptimas de trabajo resultan ser de 4 μA para la valoración de $U(VI)$ y $Zr(IV)$ y de 2 μA para la del $Th(IV)$, siendo los errores cometidos en todos los casos inferiores al 1%, con la ventaja de que los potenciales determinandos se estabilizan muy rápidamente, incluso en las proximidades del punto de equivalencia, con lo que se consiguen las valoraciones en intervalos no superiores a los quince minutos.

A medida que la intensidad de trabajo se hace mayor, crece también el incremento de potencial determinado, si bien los errores sistemáticos relativos que se someten no recomiendan su empleo. La precisión relativa del método es prácticamente la misma para los tres cationes ensayados, así como para las diferentes intensidades impuestas, lo cual confirma como óptimas las condiciones experimentales señaladas anteriormente.

III.15.- POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD CONSTANTE, NO NU-
LA, CON DOS ELECTRODOS INDICADORES DE PLATINO
PULIDO.

III.15.- Potenciometría a intensidad constante, no nula,
con dos electrodos indicadores de platino puli-
do.

III.15.1.- Montaje Experimental.

El circuito eléctrico necesario para llevar a cabo esta determinación es totalmente análogo al descrito en III.14.1, sin más que cambiar el electrodo de calomelanos, utilizado como electrodo de referencia, por otro de platino que actuará como un segundo electrodo indicador, Fig. 69.

La variación de la intensidad de trabajo impuesta se consigue también aquí, alterando el valor de la resistencia intercalada.

Dado que la naturaleza de ambos electrodos es la misma, no ha de hacerse mención especial sobre el comportamiento anódico ó catódico de los mismos, ya que en ambos casos los resultados son absolutamente iguales.

III.15.2.- Modo Operatorio.

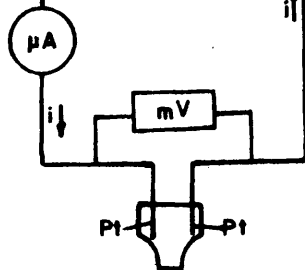
La solución a valorar con un volumen total - de 50 ml, contenía NO_3K 0,1M como electrolito fondo, que estaba convenientemente tamponado a $\text{pH}=1$ con NO_3H en presencia de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en exceso con respecto al catión a determinar. Este reactivo se añadía como producto sólido a fin de evitar la presencia de ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formado como consecuencia de la descomposición de sus soluciones acuosas, que alteraría la exactitud del punto de equivalencia obtenido.

El tratamiento químico al que deben someterse los electrodos indicadores es el mismo que hemos señalado en III.14.2, ya que de otra forma los resultados obtenidos no presentan ninguna reproducibilidad.

La adicción del reactivo valorante se hizo en volúmenes constantes de 0,1 ml, con el que se conseguían variaciones en el potencial determinado de 40 mV/0,1 ml en las proximidades del punto de equivalencia, para intensidades impuestas son superiores, los puntos de equivalencia determinados presentan errores sistemáticos por exceso, de ahí que haya de buscarse un valor adecuado para este parámetro a fin de conseguir la máxima diferencia en los potenciales obtenidos, dentro de la exactitud exigible a este procedimiento. En cualquier caso el punto de equivalencia es fácilmente determinado por este método, pudiendo afirmarse que es sin duda el mejor de los ensayados hasta ahora en la detección del mismo. Es por esto, que la potenciometría a intensidad impuesta con dos electrodos indicadores, resultará especialmente recomendable en la determinación de concentraciones débiles de los metales a determinar.

En las Fig. 69 y 70 hemos recogido las curvas de valoración correspondientes a la determinación de concentraciones de catión 5×10^{-4} ión at g/l. para cada uno de ellos, con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ $2,5 \times 10^{-3}$ M, obtenido con una intensidad impuesta de 3 μA , que es considerada como la óptima en nuestras condiciones de trabajo. Puede observarse cómo los resultados coinciden con los anteriormente establecidos.

La influencia de la intensidad de trabajo se



Circuito electrico utilizado.

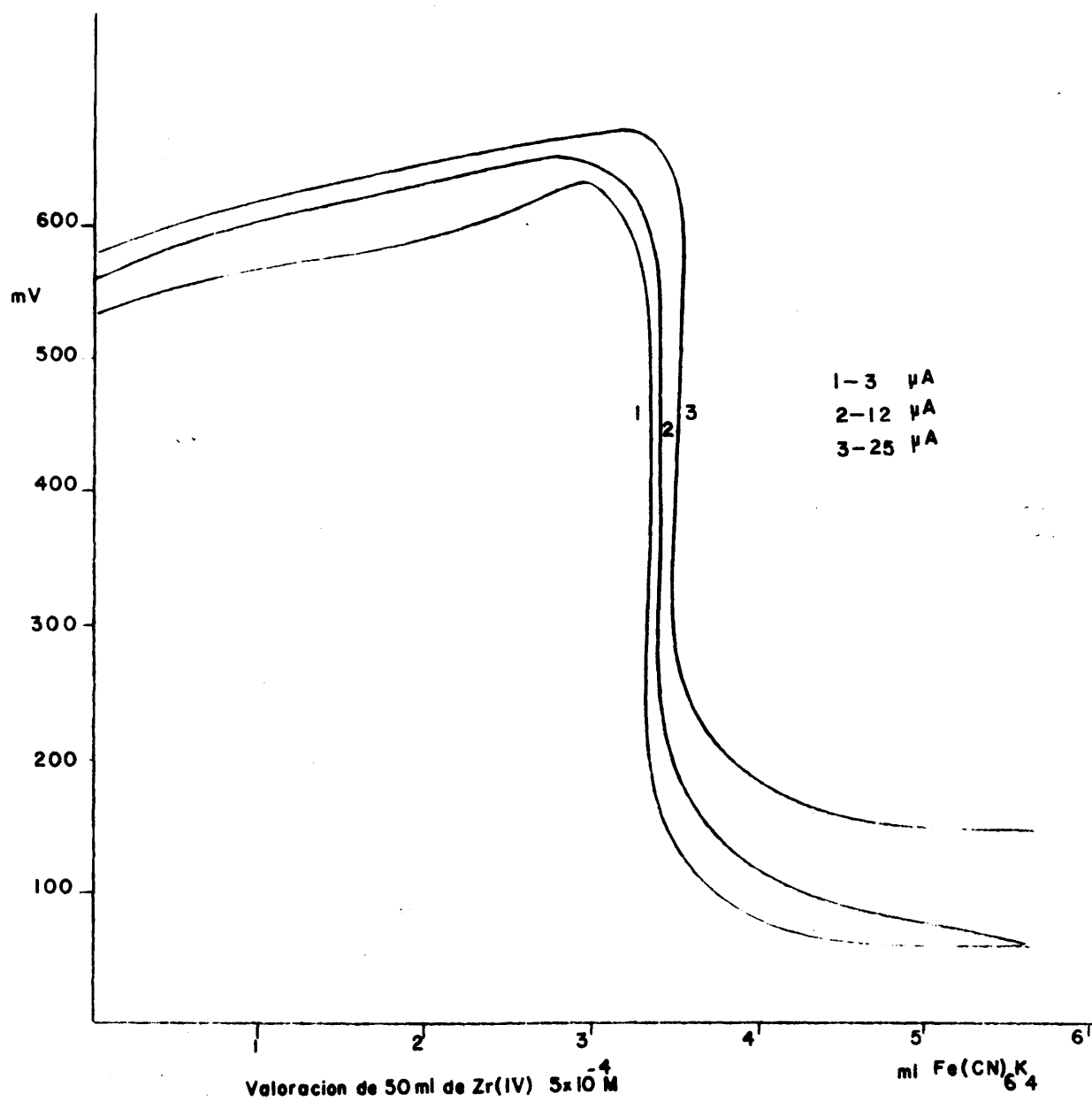
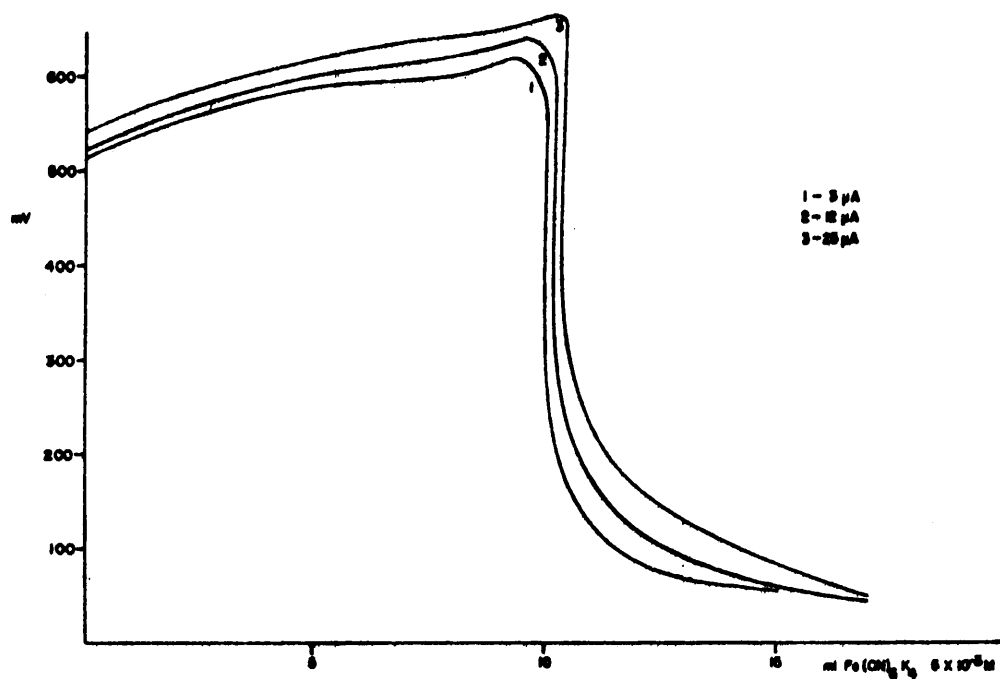


FIG.69-POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD IMPUESTA CON DOS ELECTRODOS INDICADORES (Pt-Pt)



VALORACION DE 50 ml DE $\text{Th}(\text{IV}) \ 5 \times 10^{-3} \text{M}$

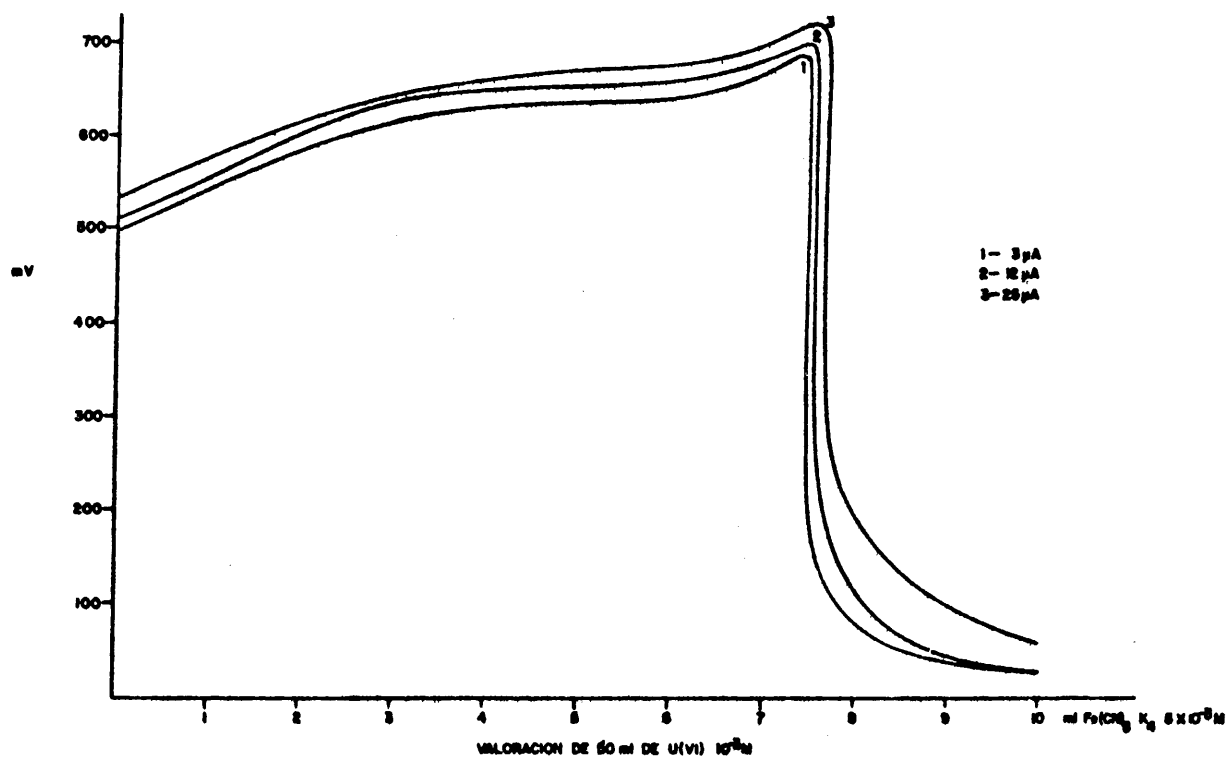


FIG.70-POTENCIOMETRIA A INTENSIDAD IMPUESTA CON DOS ELECTRODOS INDICADORES (P1-P1)

ha recogido en las tablas XIII, XIV y XV donde puede apreciarse el progresivo aumento en el volumen necesario para alcanzar el punto de equivalencia, al aumentar la intensidad impuesta.

Puede concluirse que los errores cometidos son inferiores al 1% cuando la intensidad de trabajo es la considerada como óptima, con una desviación standard inferior al 0,5% para estas mismas condiciones.

Del estudio de las tablas anteriores puede colegirse cómo la precisión del método es prácticamente constante para el intervalo de intensidades estudiadas. No ocurre así con el sesgo que presenta la determinación, que aumenta al hacerlo la intensidad de trabajo y que llega a ser superior al 5% cuando esta es de 25 μ A, de ahí que no se recomienda el empleo de tan elevadas intensidades, ya que se produce paralelamente el fenómeno ya descrito de la pasivación de los electrodos, con grave distorsión en las curvas obtenidas.

En cualquier caso, es necesario someter a tratamiento químico a los electrodos antes de iniciarse cada valoración, para conseguir la reproducibilidad de los resultados encontrados. Dicho tratamiento previo ya fue descrito en III. 14.2., por lo que no se va a detallar de nuevo, simplemente resaltar que en este caso han de ser ambos electrodos los que deben ser manipulados.

Valoración de 5,95 mg de U(VI). Volumen teórico necesario 7,50 ml.

<u>ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ gastados</u>			<u>mg de U(VI) encontrados</u>		
<u>3 μA</u>	<u>12 μA</u>	<u>25 μA</u>	<u>3 μA</u>	<u>12 μA</u>	<u>25 μA</u>
7,52	7,56	7,70	5,96	5,99	6,10
7,55	7,60	7,66	5,98	6,02	6,07
7,48	7,62	7,65	5,93	6,04	6,06
7,52	7,60	7,68	5,96	6,02	6,09
7,56	7,59	7,72	5,99	6,02	6,12
7,52	7,63	7,74	5,96	6,05	6,14
\bar{X}			5,96	6,02	6,09
ΔE			+ 0,17	+ 1,17	+ 2,35

TABLA XIV

Potenciometría a intensidad impuesta
Dos electrodos indicadores de platino.

Valoración de 2,28 mg de Zr(IV). Volumen teórico necesario 3,33 ml.

<u>ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ gastados</u>			<u>mg de Zr(IV) encontrados</u>		
<u>3 μA</u>	<u>12 μA</u>	<u>25 μA</u>	<u>3 μA</u>	<u>12 μA</u>	<u>25 μA</u>
3,35	3,42	3,52	2,29	2,34	2,41
3,36	3,45	3,58	2,30	2,36	2,45
3,36	3,41	3,50	2,30	2,33	2,39
3,38	3,40	3,56	2,31	2,32	2,43
3,39	3,40	3,51	2,32	2,32	2,40
3,37	3,44	3,53	2,30	2,35	2,41
\bar{X}			2,30	2,33	2,41
ΔE			+ 0,80	+ 2,19	+ 5,70

TABLA XV

Potenciometría a intensidad impuesta
Dos electrodos indicadores de platino.

Valoración de 5,80 mg de Th(IV). Volumen teórico necesario 10,00 ml.

<u>ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ gastados</u>			<u>mg de Th(IV) encontrados</u>		
<u>3 μA</u>	<u>12 μA</u>	<u>25 μA</u>	<u>3 μA</u>	<u>12 μA</u>	<u>25 μA</u>
10,08	10,12	10,35	5,84	5,86	6,00
10,10	10,20	10,39	5,85	5,91	6,02
10,07	10,19	10,42	5,84	5,91	6,04
10,06	10,19	10,40	5,83	5,91	6,03
10,08	10,23	10,45	5,84	5,93	6,06
10,06	10,29	10,47	5,84	5,96	6,07
\bar{X}			5,84	5,91	6,03
ΔE			+ 0,69	+ 1,89	+ 3,96

III.16.- ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA INTERFERENCIA DE
OTROS IONES EN LA VALORACION DE U(VI) Zr(IV)
y Th(IV) POR PRECIPITACION, COMO FERROCIANUROS
INSOLUBLES.

Una de las principales características del anión hexacianoferrato (II), es que forma compuestos insolubles con un gran número de cationes de diversos grados de oxidación algunos de ellos con coloraciones características, y que han motivado una amplia aplicación de dicho ión como reactivo de interés analítico.

Al aplicarlo en nuestro caso particular como reactivo precipitante de cationes pesados, es evidente la dificultad que para la determinación volumétrica de dichos cationes supondrá la presencia de otros, capaces de formar igualmente productos insolubles.

Se entiende pues la necesidad de estudiar cómo afecta la presencia de otros cationes distintos del que se va a analizar, en la determinación del punto de equivalencia en la valoración correspondiente, así como la posibilidad de soslayar dicha presencia.

El procedimiento seguido ha constituido en preparar mezclas binarias del catión a determinar en cada -caso, con proporciones variables de otros cationes interferentes, y que suelen acompañar a estos en sus menas-naturales.

La valoración se ha seguido mediante potencio-metría a intensidad impuesta, empleando para ello dos -electrodos indicadores de la misma naturaleza, en este -caso de platino.

La intensidad impuesta ha sido la considerada óptima en cada caso(III.15)

Para una valoración más precisa, el punto de equivalencia en cada caso se ha determinado mediante el método de la segunda derivada, esto es, ubicar el punto de la curva de valoración donde la segunda derivada del

potencial medido con respecto al volumen se hace cero.

Este procedimiento exige el empleo de volúmenes pequeños y constantes para la adicción del reactivo valorante, sobre todo en las proximidades del punto de equivalencia. En nuestro caso la fracción añadida era de 0.05 ml.

Posteriormente se repetía la valoración, en presencia de los complejantes más idóneos del catión interferente en nuestras condiciones de trabajo al objeto de minimizar su presencia y aumentar de este modo la selectividad en la determinación.

La elección del complejante en cada caso se hizo no solo en función de su capacidad de enmascaramiento, sino que se procuró que su presencia no provocase una disminución en el salto de potencial medido en las proximidades del punto de equivalencia en cada caso.

Los valores encontrados en función del volumen de valorante gastado y de la estequiometría de los ferrocianuros que se obtienen para cada catión, se reúnen en las siguientes tablas, donde se recogen los resultados promedios para seis determinaciones de cada mezcla binaria, así como la desviación standard S y el porcentaje de error relativo, E , cometido en cada caso.

TABLA XVI

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Hg(II) mg	Hg/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
24,00	12,00	1/2		24,20	0,33	0,83
24,00	24,00	1/1		24,91	0,71	0,38
24,00	48,00	2/1		26,25	1,20	9,4
24,00	120,00	5/1		35,50	2,65	47,9
24,00	12,00	1/2		24,04	0,20	0,1
24,00	24,00	1/1		24,24	0,41	1,0
24,00	48,00	2/1	Sulfocianu ro Potásico	25,10	0,95	4,6
24,00	120,00	5/1	0,2M	30,18	2,06	25,7

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XVII

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Fe(III) mg	Fe/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
24,00	6,00	1/4		24,05	0,12	0,2
24,00	12,00	1/2		25,60	2,40	6,6
24,00	24,00	1/1		28,00	4,52	16,6
24,00	48,00	2/1		33,92	8,60	41,3
24,00	6,00	1/4		24,02	0,10	0,08
24,00	12,00	1/2	Acido	24,58	1,15	2,4
24,00	24,00	1/1	Salicílico 0,2M	26,60	2,08	10,8
24,00	48,00	2/1		30,02	4,60	25,1

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XVIII

Puesto			Encontrado		
U(VI) mg	Cu(II) mg	Cu/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	$\pm E\%$
24,00	6,00	1/4		24,05	0,16 0,2
24,00	12,00	1/2		25,50	1,22 6,2
24,00	24,00	1/1		26,95	4,02 12,3
24,00	48,00	2/1		31,27	7,75 30,3
24,00	6,00	1/4		24,03	0,11 0,1
24,00	12,00	1/2	Acido Tartárico 0,1M	24,60	0,83 2,5
24,00	24,00	1/1		25,66	2,91 6,9
24,00	48,00	2/1		28,80	4,88 20,0

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XIX

Puesto			Encontrado		
U(VI)	Pb(II)	Pb/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	$\pm E\%$
24,00	12,00	1/2		24,03	0,10 0,1
24,00	24,00	1/1		25,26	0,41 5,2
24,00	48,00	2/1		29,12	1,92 21,3
24,00	120,00	5/1		33,06	2,37 37,75
24,00	12,00	1/2		24,00	0,12 0,0
24,00	24,00	1/1	Acetato Amónico 0,25M	24,21	0,88 5,0
24,00	48,00	2/1		27,35	2,88 13,9
24,00	120,00	5/1		30,06	3,71 25,25

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XX

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Zn(II) mg	Zn/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
24,00	6,00	1/4		24,06	0,36	0,2
24,00	12,00	1/2		26,00	1,21	8,3
24,00	24,00	1/1		30,07	3,21	25,2
24,00	48,00	2/1		35,81	6,30	49,2
24,00	6,00	1/4	Cittrato Sódico 0,2M	24,05	0,32	0,2
24,00	12,00	1/2		25,66	1,18	6,9
24,00	24,00	1/1		28,88	2,83	20,3
24,00	48,00	2/1		31,40	5,61	30,8

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XXI

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Ni(II) mg	Ni/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
24,00	12,00	1/2		24,05	0,77	0,2
24,00	24,00	1/1		25,75	1,86	7,3
24,00	48,00	2/1		27,97	3,29	16,5
24,00	120,00	5/1		34,78	8,66	44,9
24,00	12,00	1/2	Tartrato Potásico 0,25 M	24,02	0,52	0,08
24,00	24,00	1/1		24,88	1,21	3,6
24,00	48,00	2/1		26,06	2,82	8,5
24,00	120,00	5/1		31,27	6,50	30,3

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXII

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Mn(II) mg	Mn/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	+E%
24,00	12,00	1/2		24,04	0,70	0,10
24,00	24,00	1/1		24,96	1,66	4,00
24,00	48,00	2/1		25,62	3,05	5,75
24,00	120,00	5/1		30,21	6,70	25,80
24,00	12,00	1/2		24,04	0,60	0,10
24,00	24,00	1/1	Acido Oxálico	24,86	1,41	3,50
24,00	48,00	2/1	0,2M	25,09	2,87	4,50
24,00	120,00	5/1		28,83	5,43	20,10

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXIII

Puesto			Encontrado			
U(VI)	Ag(I)	Ag/U	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	+ E%
24,00	24,00	1/1		24,00	0,21	0,0
24,00	48,00	2/1		24,02	0,28	0,08
24,00	73,00	3/1		24,35	1,29	1,40
24,00	240,00	10/1		25,59	3,25	6,60
24,00	24,00	1/1		24,00	0,20	0,0
24,00	48,00	2/1	Ferricianuro Potásico	24,02	0,26	0,08
24,00	73,00	3/1	0,2M	24,25	1,20	1,00
24,00	240,00	10/1		25,03	3,01	4,30

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXII

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Mn(II) mg	Mn/U	Reactivo Complejante	$\bar{X} *$	S	$\pm E\%$
24,00	12,00	1/2		24,02	0,18	0,10
24,00	24,00	1/1		25,12	1,21	4,6
24,00	48,00	2/1		28,80	2,19	20,0
24,00	96,00	4/1		33,27	4,30	38,6
24,00	12,00	1/2		24,00	0,15	0,0
24,00	24,00	1/1	A E D T	24,80	0,88	3,3
24,00	48,00	2/1	0,02M	26,11	1,29	8,7
24,00	96,00	4/1		29,20	3,18	21,6

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXV

Puesto			Encontrado			
U(VI) mg	Zr(IV) mg	Zr/U	Reactivo Complejante	$\bar{X} *$	X	$\pm E\%$
24,00	6,00	1/4		24,10	0,21	0,4
24,00	12,00	1/2		25,12	1,27	4,6
24,00	24,00	1/1		27,87	3,14	16,1
24,00	48,00	2/1		31,29	4,65	30,3
24,00	6,00	1/4		24,03		0,1
24,00	12,00	1/2	Oxalato	24,66		2,7
24,00	24,00	1/1	Sódico	26,18		9,1
24,00	48,00	2/1	02M	28,75		19,8

* Valor medio de seis determinaciones.

III.16.1.- Interferencias en la determinación del Uranio.

Los resultados obtenidos están afectados de errores sistemáticos por exceso, como consecuencia de la valoración conjunta de todos los cationes capaces de formar ferrocianuros insolubles.

Hemos clasificado los cationes ensayados como interferentes, de acuerdo con el porcentaje de error cometido en la determinación del uranio en presencia de la misma cantidad en peso de catión interferente.

En un primer grupo se incluyen aquellos cationes que originan errores inferiores al 4%, en presencia del reactivo complejante y que se consideran moderadamente interferentes. Este grupo estaría formado por Hg(II) , Ni(II) , Mn(II) , Ag(I) y Th(IV) .

Un segundo grupo estaría compuesto, por aquellos cationes que producen errores relativos en la valoración entre el 4 y el 10%, y que se consideran como muy interferentes. Estaría constituido por Cu(II) , Pb(II) y Zr(IV) .

Aquellos cationes que producen errores superiores al 10% en las condiciones anteriormente enumeradas, constituirían el tercer grupo. Estos cationes, que no deben estar presentes en la determinación del uranio son el Fe(III) y el Zn(II) .

Concluimos pues que la determinación precipitométrica del uranio como ferrocianuro en medio ácido nítrico tamponado, no es selectiva, Su aplicación más lógica sería la determinación en patrones adecuados, y en muestras donde este elemento forme parte como macro-constituyente.

En aquellos otros casos en que el uranio se encuentre en presencia de otros elementos interferentes, sería recomendable proceder a su separación previa, bien sea por extracción líquido-líquido, precipitación selectiva ó por cambio iónico.

TABLA XXVI

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Hg(II) mg	Hg/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	+E%
30,00	7,50	1/4		30,30	0,40	1,0
30,00	15,00	1/2		32,51	0,80	8,3
30,00	30,00	1/1		38,40	1,60	28,0
30,00	60,00	2/1		42,00	2,10	40,0
30,00	7,5	1/4	Sulfocianuro	30,18	0,35	0,6
30,00	15,00	1/2	Potásico	31,70	0,66	5,6
30,00	30,00	1/1	0,2M	35,20	1,22	17,3
30,00	60,00	2/1		38,81	1,90	27,7

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXVII

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Fe(III) mg	Fe/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	+E%
30,00	6,00	1/5		30,42	0,42	1,4
30,00	15,00	1/2		33,70	1,10	12,3
30,00	30,00	1/1		39,90	1,61	31,0
30,00	60,00	2/1		44,22	2,40	47,4
30,00	6,00	1/5		30,20	0,36	0,6
30,00	15,00	1/2	Acido	32,15	0,90	7,1
30,00	30,00	1/1	Salicílico	37,15	1,32	23,8
30,00	60,00	2/1	0,2M	40,02	2,05	33,3

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXVIII

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Cu(II) mg	Cu/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	+E%
30,00	6,00	1/5		30,15	0,50	0,5
30,00	15,00	1/2		32,40	0,90	8,0
30,00	30,00	1/1		37,20	1,38	24,0
30,00	60,00	2/1		42,25	2,25	40,8
30,00	6,00	1/5	Acido Tartárico 0,1M	30,05	0,35	0,16
30,00	15,00	1/2		30,80	0,80	2,6
30,00	30,00	1/1		34,12	1,18	13,7
30,00	60,00	2/1		38,80	1,97	29,3

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXIX

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Pb(II) mg	Pb/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	+E%
30,00	15,00	1/2		30,28	0,40	0,93
30,00	30,00	1/1		31,88	0,85	6,3
30,00	60,00	2/1		33,30	2,51	10,1
30,00	120,00	4/1		38,57	4,13	28,5
30,00	15,00	1/2	Acetato Amónico 0,25M	30,15	0,35	0,5
30,00	30,00	1/1		30,90	0,66	3,0
30,00	60,00	2/1		32,51	1,88	8,4
30,00	120,00	4/1		36,43	2,83	21,4

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXX

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Zn(II) mg	Zn/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
30,00	6,00	1/5		30,15	0,32	0,5
30,00	7,50	1/4		30,80	1,10	2,6
30,00	15,00	1/2		33,90	3,15	13,0
30,00	30,00	1/1		39,31	4,66	31,0
30,00	6,00	1/5	Cittrato Sódico 0,2M	30,08	0,30	0,26
30,00	7,50	1/4		30,60	0,93	2,0
30,00	15,00	1/2		31,86	2,14	6,2
30,00	30,00	1/1		37,81	3,39	26,0

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXXI

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Ni(II) mg	Ni/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	X	$\pm E\%$
30,00	15,00	1/2		30,31	0,50	1,03
30,00	30,00	1/1		32,21	0,86	7,3
30,00	60,00	2/1		35,47	1,27	18,2
30,00	120,00	4/1		38,80	1,71	29,3
30,00	15,00	1/2	Tartrato Potásico 0,25M	30,20	0,46	0,65
30,00	30,00	1/1		31,85	0,80	6,1
30,00	60,00	2/1		34,12	1,02	13,7
30,00	120,00	4/1		37,02	1,29	23,4

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXXII

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Mn(II) mg	Mn/Th	Reactivo Complejante	$\bar{X} *$	S	$\pm E\%$
30,00	15,00	1/2		30,34	0,40	1,1
30,00	30,00	1./1		32,06	0,91	6,8
30,00	60,00	2/1		35,27	1,60	17,5
30,00	120,00	4/1		39,42	3,20	31,4
30,00	15,00	1/2		30,20	0,35	0,6
30,00	30,00	1/1	Tartrato	31,66	0,76	5,5
30,00	60,00	2/1	potásico	34,40	1,11	14,6
30,00	120,00	4/1	0,25M	37,85	2,80	26,1

*Valor medio de seis valoraciones.

TABLA XXXIII

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Ag(I) mg	Ag/Th	Reactivo Complejante	$\bar{X} *$	S	$\pm E\%$
30,00	30,00	1/1		30,03	0,20	0,1
30,00	60,00	2/1		30,85	0,41	2,8
30,00	90,00	3/1		31,87	1,10	6,2
30,00	150,00	5/1		33,26	2,15	10,8
30,00	30,00	1/1		30,00	0,20	0,0
30,00	60,00	2/1	Ferricianuro	30,25	0,40	0,8
30,00	90,00	3/1	Potásico	30,85	0,90	2,8
30,00	150,00	5/1	0,2M	32,60	1,83	8,6

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXXIV

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	U(VI) mg	U/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
30,00	7,50	1/4		30,41	0,48	1,3
30,00	10,00	1/3		31,27	1,12	4,2
30,00	15,00	1/2		35,46	3,15	18,2
30,00	30,00	1/1		41,51	4,86	38,3
30,00	7,50	1/4		30,30	0,42	1,0
30,00	10,00	1/3	Acido Picolínico	31,00	0,95	3,3
30,00	15,00	1/2	0,1M	34,21	2,61	14,0
30,00	30,00	1/1		38,45	3,14	28,1

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XXXV

Puesto			Encontrado			
Th(IV) mg	Zr(IV) mg	Zr/Th	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
30,00	7,5	1/4		30,26	0,63	0,8
30,00	10,00	1/3		31,27	1,61	4,2
30,00	15,00	1/2		34,66	2,20	15,5
30,00	30,00	1/1		39,40	4,51	31,3
30,00	7,5	1/4	Acido	30,20	0,55	0,6
30,00	10,00	1/3	Picolínico	30,96	1,28	3,2
30,00	15,00	1/2	0,1M	33,51	1,95	11,7
30,00	30,00	1/1		37,77	3,66	25,9

* Valor medio de seis determinaciones.

III.16.2.- Interferencias en la determinación de Torio.-

El alto valor del producto de solubilidad de ferrocianuro de torio, con un $pPs = 10.06$ justifica la gran repercusión que sobre los puntos de equivalencia obtenidos, motiva la presencia de otros cationes capaces de formar ferrocianuros insolubles en medio ácido.

La división en grupos de los cationes ensayados se ha realizado según el porcentaje de error relativo que la presencia de dicho catión complejoado produce en la determinación del torio cuando la relación entre los pesos de ambos es la unidad.

El primer grupo está constituido por $Pb(II)$ y $Ag(I)$ y se consideran moderadamente interferentes puesto que su presencia no conduce a errores relativos superiores al 4%.

El grupo de cationes que producen errores entre el 4 y el 10% está constituido por $Mn(II)$ y $Ni(II)$, siendo considerados como muy interferentes.

Los cationes $Hg(II)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $U(VI)$ y $Zr(IV)$ no deben estar presentes en la solución de torio a valorar ya que producen errores relativos superiores al 10%.

Así mismo, hemos comprobado que diversos aniones interfieren en la precipitometría del torio como ferrocianuro. En presencia de oxalato y fosfato el torio precipita al pH de trabajo empleado.

Forman complejos muy estables con el torio los aniones fluoruro y pirofosfato, impidiendo su precipitación.

La presencia de ioduros tampoco es aconsejable, ya que se oxidan con el ferricianuro potásico añadido a la solución como indicador electroquímico. Por último se ha comprobado la interferencia del anión sulfato, que en presencia de potasio forma un precipitado blanco de $2\text{SO}_4\text{K}_2(\text{SO}_4)_2\text{Th}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(131)$, que impide la correcta precipitación del torio como ferrocianuro.

En resumen, el método que proponemos, no es demasiado selectivo y puede aplicarse siempre que el torio en la muestra se encuentre como macroconstituyente. En los demás casos sería muy aconsejable proceder a la separación del torio de los demás elementos.

TAIBLLA XXXVI

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Hg(II) mg	Hg/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X} *	S	$\pm E\%$
30,00	10,00	11/3		30,40	0,41	1,3
30,00	15,00	11/2		31,68	1,10	5,6
30,00	30,00	11/1		36,51	1,87	21,7
30,00	60,00	22/1		38,88	3,02	29,6
30,00	10,00	11/3		30,08	0,36	0,26
30,00	15,00	11/2	Sulfocianuro Potásico	30,51	0,92	1,7
30,00	30,00	11/1	0,2M	34,50	1,31	15,0
30,00	60,00	22/1		36,91	2,66	23,0

* Valor medio de series determinaciones

TAIBLLA XXXVII

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Fe(III) mg	Fe/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X} *	S	$\pm E\%$
30,00	6,00	1/5		30,29	0,40	0,9
30,00	10,00	1/3		31,19	1,07	3,9
30,00	30,00	1/1		33,66	2,33	12,2
30,00	60,00	2/1		37,41	4,34	24,7
30,00	6,00	1/5		30,18	0,35	0,6
30,00	10,00	1/3	Acido Salicílico	30,82	0,88	2,7
30,00	30,00	1/1	0,2M	31,29	1,94	4,3
30,00	60,00	2/1		36,66	3,12	22,2

* Valor medio de series determinaciones

TABLA XXXVIII

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Cu(II) mg	Cu/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	±E%
30,00	7,50	1/4		30,60	0,61	2,0
30,00	10,00	1/3		31,87	1,21	6,2
30,00	30,00	1/1		36,06	2,26	20,2
30,00	60,00	2/1		39,86	2,96	32,8
30,00	7,50	1/4	Acido Tartárico 0,1M	30,41	0,50	1,3
30,00	10,00	1/3		31,07	1,06	3,5
30,00	30,00	1/1		34,85	1,87	16,1
30,00	60,00	2/1		37,71	2,22	25,7

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XXXIX

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Pb(II) mg	Pb/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	±E%
30,00	15,00	1/2		30,16	0,51	0,5
30,00	30,00	1/1		31,78	0,88	5,9
30,00	60,00	2/1		32,80	1,15	9,3
30,00	120,00	4/1		35,83	2,37	19,4
30,00	15,00	1/2	Acetato Amónico 0,25M	30,07	0,43	0,2
30,00	30,00	1/1		31,02	0,67	3,4
30,00	60,00	2/1		31,66	1,02	5,5
30,00	120,00	4/1		33,87	2,06	12,9

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XL

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Zn(II) mg	Zn/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
30,00	7,50	1/4		30,18	0,30	0,6
30,00	15,00	1/2		32,28	0,71	7,6
30,00	30,00	1/1		37,04	1,15	23,4
30,00	60,00	2/1		41,41	1,53	38,0
30,00	7,50	1/4	Citrato	30,06	0,29	0,2
30,00	15,00	1/2	Sódico	31,63	0,68	5,4
30,00	30,00	1/1	0,2M	35,21	0,99	17,3
30,00	60,00	2/1		38,43	1,37	28,1

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XLI

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Ni(II) mg	Ni/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X}^*	S	$\pm E\%$
30,00	15,00	1/2		30,19	0,40	0,6
30,00	30,00	1/1		32,08	0,96	6,9
30,00	60,00	2/1		35,26	1,19	17,5
30,00	120,00	4/1		37,63	2,36	25,4
30,00	15,00	1/2	Tartrato	30,08	0,38	0,26
30,00	30,00	1/1	Potásico	31,27	0,88	4,2
30,00	60,00	2/1	0,2M	33,15	1,06	10,5
30,00	120,00	4/1		35,18	2,12	17,2

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XLII

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Mn(II) mg	Mn/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X} *	S	$\pm E\%$
30,00	15,00	1/2		30,28	0,60	6,9
30,00	30,00	1/1		31,80	1,17	6,0
30,00	60,00	2/1		34,21	1,84	14,0
30,00	150,00	5/1		37,43	2,19	24,7
30,00	15,00	1/2	Acido Oxálico 0,2M	30,15	0,42	0,5
30,00	30,00	1/1		30,63	0,90	2,1
30,00	60,00	2/1		32,95	1,27	9,8
30,00	150,00	5/1		35,86	1,83	19,5

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XLIII

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	Ag(I) mg	Ag/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X}	S	$\pm E\%$
30,00	30,00	1/1		30,02	0,33	0,6
30,00	60,00	2/1		30,66	0,68	2,2
30,00	90,00	3/1		31,42	1,03	4,7
30,00	180,00	6/1		32,98	1,63	9,9
30,00	30,00	1/1	Ferricianuro Potásico 0,25M	30,00	0,25	0,0
30,00	60,00	2/1		30,00	0,40	0,3
30,00	90,00	3/1		30,77	0,86	2,5
30,00	180,00	6/1		31,29	1,11	4,3

* Valor medio de seis determinaciones.

TABLA XLIV

Puesto			Encontrado			
Zr(IV) mg	U(VI) mg	U/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X} *	S	±E%
30,00	7,50	1/4		30,41	0,61	1,3
30,00	15,00	1/2		32,59	1,11	8,6
30,00	30,00	1/1		35,56	2,30	18,5
30,00	60,00	2/1		38,44	3,10	28,1
30,00	7,50	1/4	Acido	30,21	0,45	0,7
30,00	15,00	1/2	Picolínico	31,80	0,96	6,0
30,00	30,00	1/1	0,2M	34,23	1,96	14,1
30,00	60,00	2/1		36,51	2,85	21,7

* Valor medio de seis determinaciones

TABLA XLV

Zr(IV) mg	Th(IV) mg	Th/Zr	Reactivo Complejante	\bar{X}	S	±E%
30,00	15,00	1/2		30,62	0,57	2,0
30,00	30,00	1/1		32,28	1,21	7,6
30,00	60,00	2/1		35,04	2,36	16,8
30,00	90,00	3/1		32,86	3,39	26,2
30,00	15,00	1/1	A E D T	30,37	0,51	1,2
30,00	30,00	1/1	0,2M	31,04	1,01	3,4
30,00	60,00	2/1		34,61	2,10	15,3
30,00	90,00	3/1		35,87	2,87	19,5

* Valor medio de seis determinaciones

III.16.3.- Interferencias en la determinación de Circonio.

Los resultados obtenidos en la determinación de circonio, en presencia de otros elementos capaces de formar compuestos insolubles con el anión hexacianoferrato (II) empleado como valorante, son análogos a los obtenidos para el uranio y el torio.

Hemos clasificado de igual forma, los cationes ensayados como interferentes de acuerdo con el porcentaje de error que su presencia origina en los resultados finales.

En un primer grupo se englobarían los cationes considerados como moderadamente interferentes. Estos son los que producen errores inferiores al 4% cuando se encuentran presentes en una proporción ponderal igual a la del circonio a determinar. Aquí se incluirían: Pb(II), Mn(II), Ag(I) y Th(IV).

Como muy interferentes deben considerarse el Cu(II), Pb(II) y Zr(IV) ya que producen errores superiores al 4%.

Por último, otra serie de cationes no deben encontrarse presentes en la solución que contiene el circonio problema ya que producen errores superiores al 10%. En este apartado se incluirían Hg(II), Cu(II), Zn(II) y U(VI).

En cuanto a los aniones ensayados, el fosfato no debe estar presente en la disolución a valorar, ya que precipita cuantitativamente al circonio.

Debe también evitarse igualmente la presencia del anión sulfato, por la formación del anión complejo

$\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, y que se traduce en una disminución en la variación de potencial medido en el punto de equivalencia, lo cual dificulta la determinación precisa del mismo. Cuando se emplea sulfato potásico como electrolito - fondo, se produce la precipitación de $\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2\text{K}_2$ que impide la determinación cuantitativa del circonio. Con solución de sulfato de sodio no se obtiene precipitado.

III.17.- AMPEROMETRIA A POTENCIAL CONSTANTE EMPLEANDO
UN ELECTRODO DE PLATINO Y OTRO DE CALOMELANOS

III.17.- Amperometría a potencial constante empleando un electrodo de platino y otro de calomelanos.

III. 17.1.- Montaje experimental.

Según las previsiones realizadas en II.6.6, - sobre las posibilidades teóricas de seguir el desarrollo de la valoración precipitométrica de los diversos cationes estudiados, se desarrollan en este apartado los resultados experimentales obtenidos en la detección amperométrica del punto final de la misma, mediante el empleo de un electrodo indicador y otro de referencia.

Como ya expusimos al comentar las curvas intensidad-potencial correspondientes a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de los tres cationes ensayados, se producen en determinadas circunstancias una onda de difusión cuya altura es proporcional a la concentración del catión en disolución, por lo que basta imponer al electrodo indicador el potencial al cual se produce dicha difusión, para que la intensidad determinada represente la concentración del catión problema en cada momento.

Estas valoraciones amperométricas de precipitación, implican pues la formación de una fase sólida que puede adherirse al electrodo indicador, alterando tanto su naturaleza como su aspecto físico externo. Estos depósitos pueden ser conductores o no de la corriente, adoptando diversos grados de conductividad. Si el depósito formado en el electrodo es conductor, los problemas planteados se derivan únicamente de la variación en la superficie electródica activa, que podrá afectar a la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Por el contrario,

si el depósito es poco conductor los resultados pueden estar tan distorsionados que afecten seriamente a la via bilidad del método.

En el caso que nos ocupa, la formación de depósitos de ferrocianuros insolubles sobre el electrodo de trabajo, ha quedado suficientemente demostrado, por lo que el límite de aplicabilidad de este método vendrá delimitado por el carácter conductor de dicho depósito.

El montaje experimental empleado en la puesta a punto de este método es en esencia el mismo que se ha descrito para la realización de las curvas intensidad-potencial, aplicándose al electrodo indicador el potencial óptimo de trabajo, deducido a partir de las curvas voltamperométricas correspondientes, registrándose la intensidad obtenida en cada caso en función del volumen de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ añadido.

III.17.2. Modo operatorio.-

La solución que contenía el catión a determinar estaba constituida en cada caso por nitrato potásico en concentración 0,1M como electrolito soporte y $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en exceso con respecto a la concentración problema. Dicha solución era convenientemente tamponada a $\text{pH} = 1$ con NO_3H , ocupando un volumen final de 50 ml.

La adicción del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ se hacía desde una microbureta, siendo el volumen añadido en cada caso de 0,2 ml. Su concentración era análoga a la del catión a determinar, procurando no alargar innecesariamente el tiempo de valoración. Una vez que la intensidad registrada se estabiliza, se anota su valor para corregirlo pos-

teriormente en función de la dilución de la solución de partida por la adición del reactivo valorante. Si es V el volumen inicial y v el volumen de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, añadido, la intensidad medida debe multiplicarse por $V+v/V$, siendo el valor obtenido el que ha de representarse gráficamente.

El tiempo necesario para que se estabilice el valor de la intensidad medida, es muy corto en el inicio de la valoración, si bien en las proximidades del punto de equivalencia dicho intervalo aumenta, siendo el tiempo total empleado para llevar a cabo la valoración no superior a los 15 minutos.

III.17.3. Discusión de los resultados.

Los resultados obtenidos para cada uno de los cationes ensayados se resumen en la siguiente tabla, Tabla XLVI, en la que se exponen los diversos parámetros característicos conseguidos con este método de detección

TABLA XLVI

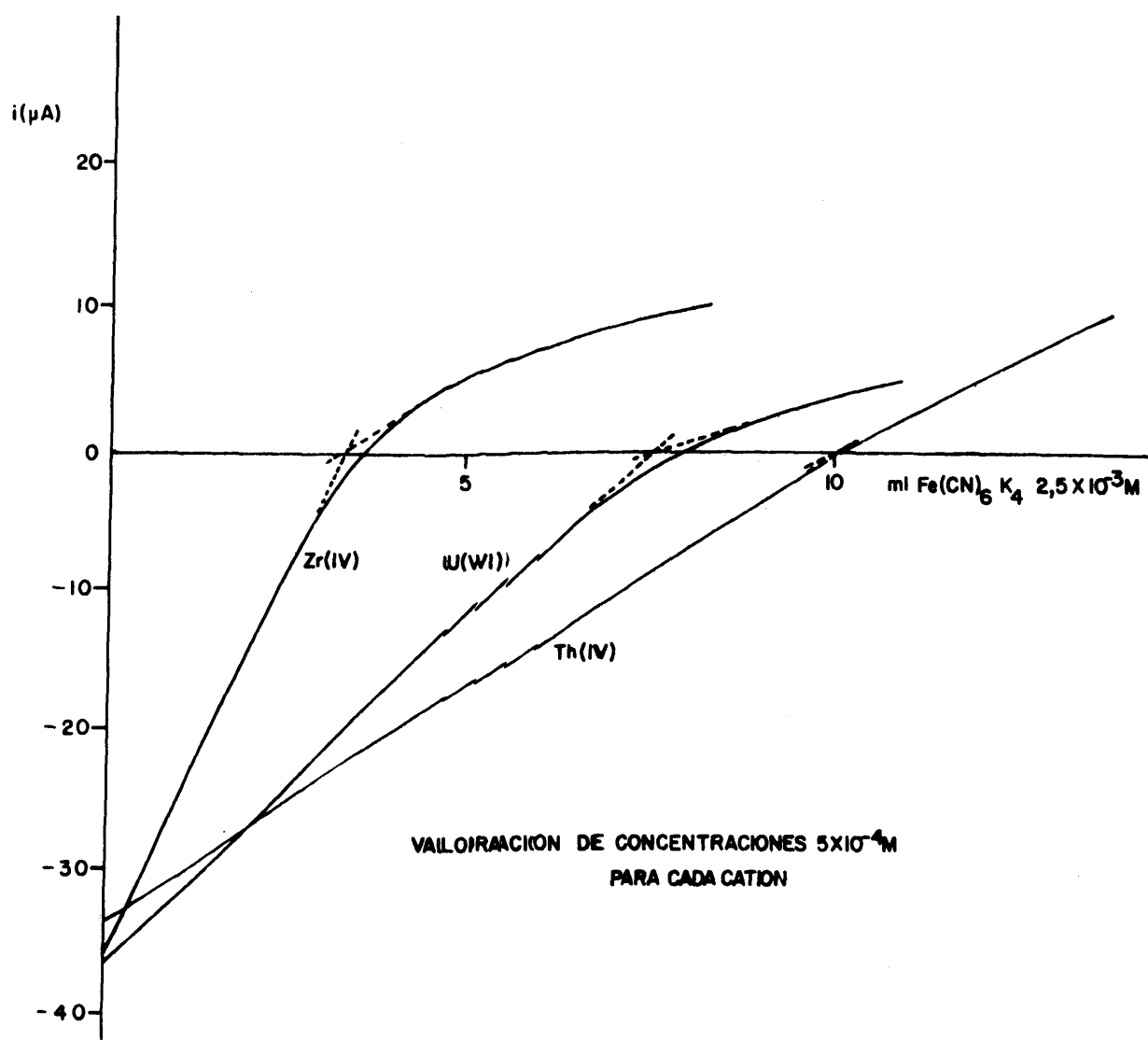
	<u>U(VI)</u>	<u>Zr(IV)</u>	<u>Th(IV)</u>
Potencial de trabajo (V)CESC	$\pm 0,50$	$\pm 0,45$	$\pm 0,55$
Intervalo de aplicación (M)	$4 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$
Máximas intensidades registradas (μA)	45	40	40
Límite de determinación (M)	4×10^{-5}	5×10^{-5}	7×10^{-5}
Precisión obtenida S (%)	$\pm 3,5$	$\pm 3,7$	$\pm 4,0$

La precisión relativa del método en términos de su desviación standard se ha deducido a partir de la determinación de seis muestras independientes, con una concentración total en cada catión de $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

A la vista de la tabla anterior, puede concluirse que no es este el método más adecuado para llevar a cabo la valoración propuesta, por los estrechos márgenes de aplicabilidad, así como la escasa precisión obtenida. El hábito clásico de la curva de valoración obtenida se recoge en la Fig. 71, donde puede apreciarse que dentro del intervalo estudiado, éste coincide prácticamente con el teórico, por lo que el punto de equivalencia puede detectarse con relativa facilidad por extrapolación de las rectas definidas por los puntos experimentales.

La recta correspondiente a las intensidades positivas, originada por la difusión del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, presenta una pendiente inferior a la teóricamente previsible como consecuencia de la pasivación del electrodo indicador por la película de ferrocianuro insoluble adherido al mismo.

Puede comprobarse también, cómo los puntos de equivalencia obtenidos concuerdan en cada caso con las diferentes estequiometrías establecidas.



**FIG.71- AMPEROMETRIA A POTENCIAL CONSTANTE
ELECTRODO INDICADOR DE PLATINO**

III.18.- AMPEROMETRIA A DIFERENCIA DE POTENCIAL CONSTAN-
TE CON DOS ELECTRODOS INDICADORES DE IGUAL NA-
TURALEZA.

III.18.- Amperometría a diferencia de potencial constante con dos electrodos indicadores de igual naturaleza.

III.18.1.- Montaje experimental

Es sin duda éste el método más empleado dentro de los amperométricos, ya que la determinación del punto de equivalencia suele obtenerse de una forma muy neta.

El montaje eléctrico necesario para llevar a cabo la valoración amperométrica a diferencias de potencial constante, está esquematizado en la fig. 72. La fuente de alimentación consistió en este caso en dos pilas de 1,5 V conectadas en serie. La diferencia de potencial aplicada entre los electrodos se variaba con ayuda de una resistencia variable de aproximadamente 100 Ω totales, siendo controlada dicha diferencia de potencial con la ayuda de un milivoltímetro Metrhon Herisau E 516. El circuito se completaba con un microamperímetro de sensibilidad suficiente, para permitir la determinación precisa de la intensidad registrada.

La ecuación del circuito puede establecerse - según la ley de Ohm por:

$$\Delta E = I r + i r = r(I+i)$$

y solo cuando $I \gg i$, podrá ser $\Delta E \approx I r$, es decir que la tensión aplicada entre los electrodos será independiente de la corriente de electrolisis, si ésta es insignificante frente a la corriente I que circula por el

conjunto del reostato. La resistencia de este debe ser entonces bastante baja, de 50 a 100 Ω , aproximadamente.

Los electrodos indicadores fueron en este caso de platino, en forma cilíndrica de 5 mm de longitud y 0,5 mm de diámetro, que eran convenientemente tratados químicamente antes de iniciarse cada valoración, según se describió anteriormente, a fin de conseguir una superficie de los mismos lo más reproducible posible.

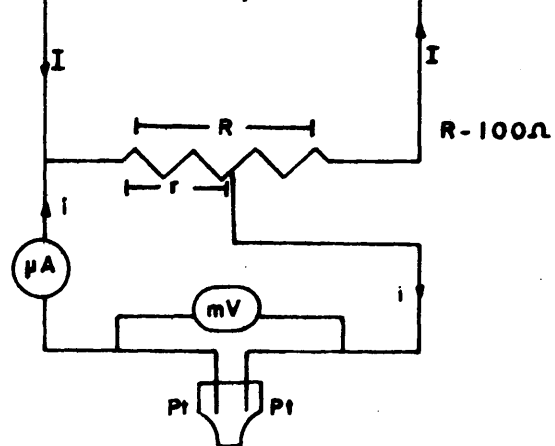
La solución a valorar era agitada mecánicamente, con la ayuda de agitadores magnéticos, procurando que dicha agitación fuese sensiblemente constante.

III.18.2.- Modo operatorio.-

La preparación de la solución que contiene el metal a valorar se realizó según ya hemos descrito anteriormente, en medio nitrato potásico en concentración 0,1M convenientemente tamponada a pH=1 con NO_3H , añadiendo a la misma $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ sólido en cantidad suficiente para asegurar su exceso con respecto al catión a determinar.

En cada caso se ha estudiado la posible influencia de la diferencia de potencial establecida entre los electrodos indicadores sobre el punto de equivalencia - obtenido, con objeto de deducir para cada catión, cual es el valor óptimo a fin de conseguir una mayor exactitud en el punto de equivalencia de la valoración.

Los resultados obtenidos se recogen en las Fig. 72 y 73 en las que puede apreciarse la influencia de potencial impuesta en la determinación de cada uno



MONTAJE EXPERIMENTAL UTILIZADO

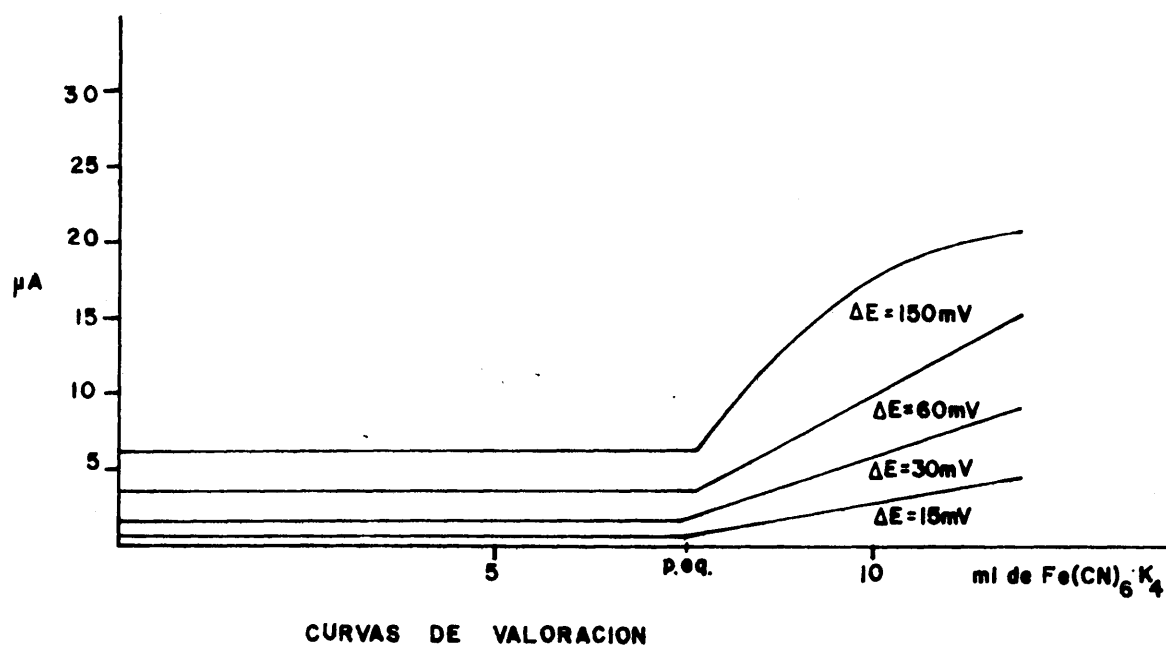
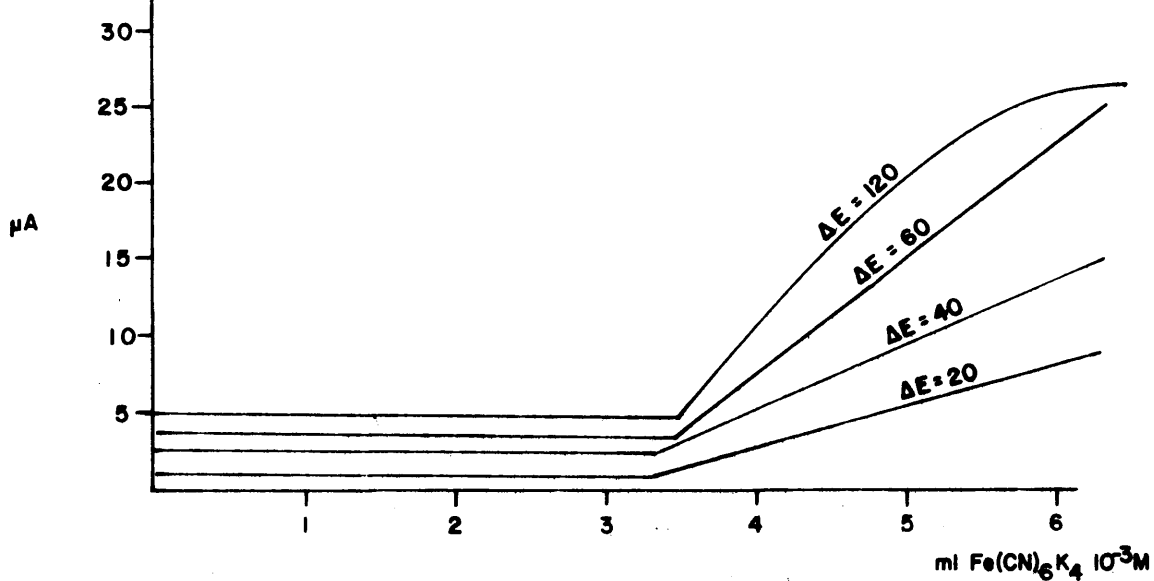
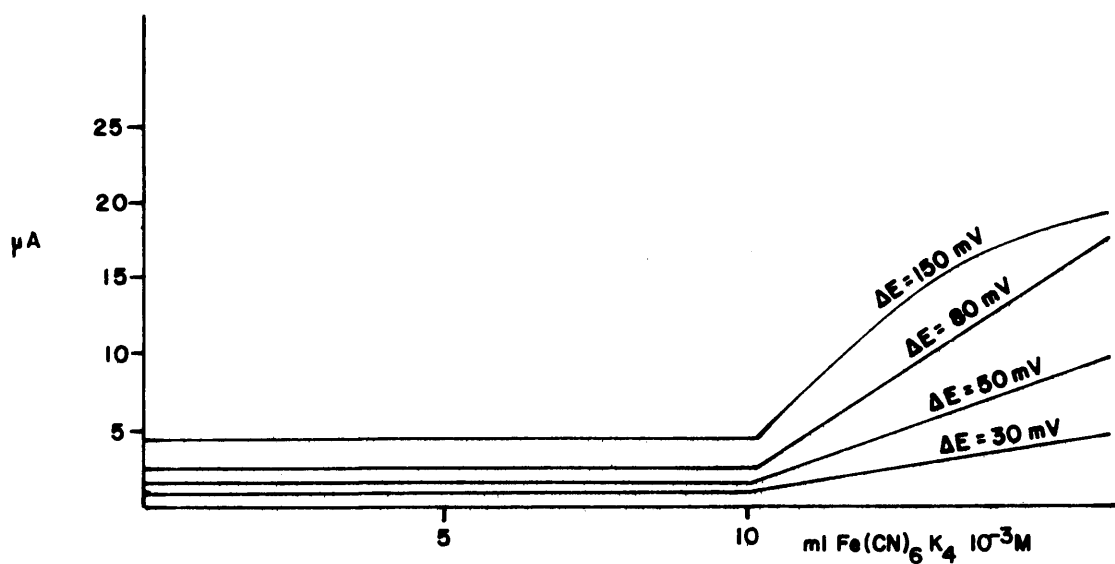


FIG. 72-AMPEROMETRIA A DIFERENCIA DE POTENCIAL CONSTANTE



VALORACION DE Zr(IV) $2 \times 10^{-4} \text{M}$ CON DOS ELECTRODOS DE PLATINO



VALORACION DE Th(IV) $2 \times 10^{-4} \text{M}$ CON DOS ELECTRODOS DE PLATINO

FIG.73— AMPEROMETRIA A DIFERENCIA DE POTENCIAL CONSTANTE

de los cationes. El hábito conseguido, en forma de "L invertida", coincide prácticamente con el teórico.

III.18.3.- Discusión de los resultados.

Los resultados obtenidos se aproximan bastante a los teóricamente previstos, ya que al iniciarse la valoración la intensidad registrada tiene un valor muy pequeño, correspondiente a la medida de corriente residuales, y que se mantienen practicamente constantes hasta llegar a las proximidades del punto de equivalencia. Cuando el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ añadido está en exceso, se produce un brusco aumento en la intensidad registrada, proporcional a la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ libre en disolución.

A medida que aumenta la diferencia de potencial impuesta, lo hace la magnitud del salto de intensidad obtenida, mientras que el punto de equivalencia se va desplazando también proporcionalmente en exceso. Ha de llegarse pues, a un compromiso entre la magnitud conseguida en el salto y la exactitud con que se determina el punto final de la valoración, de manera que el error cometido esté dentro de los permitidos para esta técnica.

En todos los casos, cuando la diferencia de potencial impuesta es elevada, se produce el fenómeno ya descrito del recubrimiento del electrodo que actúa de cátodo, de una película de ferrocianuro insoluble que modifica su naturaleza y con ella los hábitos de las curvas de valoración obtenidas, de manera que no se sigue la ley de Fick aplicada a la corriente de difusión del reactivo valorante en exceso.

Los puntos de equivalencia obtenidos confirman una vez más, las diferentes estequiometrías establecidas.

En la Tabla se resumen las características - del método propuesto para cada uno de los cationes, entre las que se incluye la precisión obtenida para el mismo en términos de su desviación standard, en la determinación de seis muestras iguales para cada catión con una concentración final de $2 \times 10^{-4} M$.

TABLA XLVII

	<u>W(VI)</u>	<u>Zr(IV)</u>	<u>Th(IV)</u>
Diferencias de potencial óptimas m(V)	30	20	50
Intervalo de aplicación(M)	$3 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$
Límite de determinación(M)	3×10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}
Precisión obtenida S(%)	$\pm 3,0$	$\pm 3,2$	$\pm 3,6$

En aquellos casos en que la pequeña concentración del catión a determinar recomendase el empleo de un elevado valor en la diferencia de potencial a imponer, sería conveniente el empleo de un patrón de características análogas a la del problema ensayado, a fin de compensar el error producido en la determinación del punto de equivalencia.

El aumento en la temperatura de trabajo que - teóricamente debe rebajar los límites de detección, según

el estudio realizado en las curvas intensidad potencial, no ha producido mejoras en los resultados obtenidos ya que en el intervalo de tiempo necesario para llevar a cabo la valoración amperométrica, de 10 a 15 minutos, se produce la formación de una película azul de ferrocianuro férrico sobre los electrodos indicadores, como consecuencia de la descomposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en estas condiciones, que impide apreciar cualquier incremento en la intensidad registrada una vez superado el punto de equivalencia.

Los resultados obtenidos con el empleo de electrodos de grafito en esta valoración biamperométrica, son análogos a los obtenidos con platino si bien su reproducibilidad es muy escasa, por lo que no se hará mención especial de los mismos.

III.19.- VALORACIONES A RESISTENCIA CONSTANTE.

III.19.- Valoraciones a resistencia constante.

III.19.1.- Montaje Experimental.

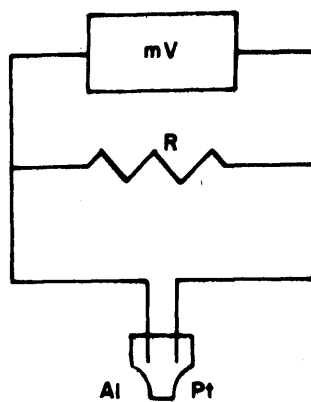
El circuito eléctrico utilizado para las valoraciones potenciométricas a resistencias constantes, se recoge en la Fig. 74. Puede observarse que en esencia es el mismo que se empleó para llevar a cabo las potenciometrías a intensidad nula, con dos electrodos indicadores, si bien es necesario intercalar una resistencia que pueda ser calibrada con precisión, con objeto de conocer en todo momento el valor de la misma. Esto se consiguió con una caja de sustitución de resistencias Retex-Kit, que permitía la aplicación de un amplio rango de valores.

No es necesario el empleo de diversas soluciones de trabajo, para el estudio del hábito de la curva - potenciométrica, en función de la resistencia impuesta, ya que basta con cambiar dicha resistencia intercalada en cada caso, para construir las curvas de valoración - características de la solución problema.

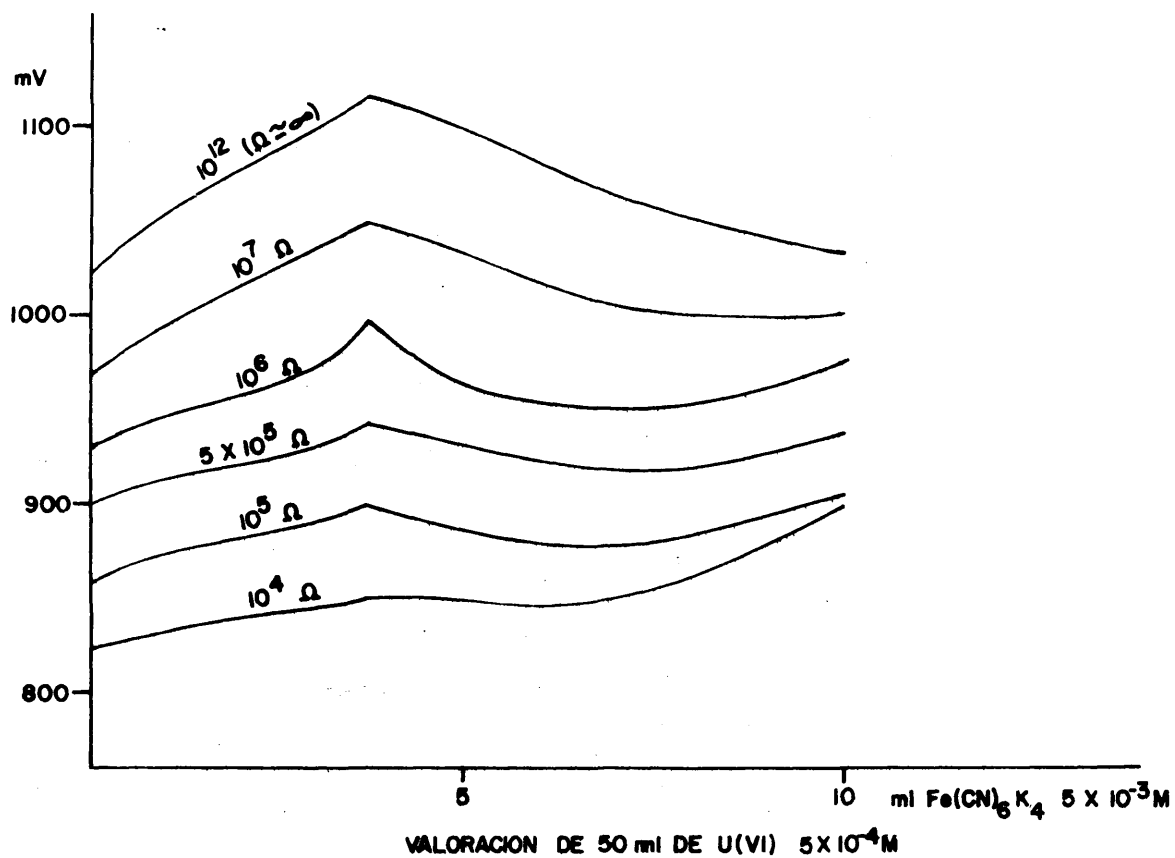
III.19.2.- Modo Operatorio.

Las valoraciones voltamperométricas a resistencia constante se han llevado a cabo empleando electrodos indicadores de distinta naturaleza.

La elección de los mismos se basó en el estudio, ya realizado, de las curvas intensidad-potencial correspondientes, buscando las mayores diferencias posibles entre sus hábitos, así como en los potenciales y alturas -



CIRCUITO ELECTRICO UTILIZADO



**FIG.74- VALORACIONES VOLTAMPEROMETRICAS A RESISTENCIA CONSTANTE
CON DOS ELECTRODOS INDICADORES (Al-Pt)**

de onda característicos para el sistema empleado.

Es por esto, por lo que nos decidimos por el empleo de la pareja Al-Pt como la más adecuada, al menos teóricamente, para realizar esta determinación. Los resultados obtenidos en las valoraciones potenciométricas a intensidad nula, garantizan la bondad de la elección, ya que dicha valoración es un caso particular de la que nos ocupa, en que la resistencia intercalada tiene un valor muy elevado.

Los electrodos empleados tienen características análogas a las ya descritas, siendo conveniente someterlos a un tratamiento químico previo, para asegurar la constancia de sus superficies, y con ella la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

La solución que contiene el catión a valorar, se preparó según hemos descrito anteriormente, por lo que no se destacará aquí en detalle. La adicción del reactivo valorante, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ factorizado potenciométricamente con MnO_4K , se realizó con una microbureta de dos llaves, Protón, en pequeños volúmenes especialmente en las proximidades del punto de equivalencia. La estabilización del potencial medido es lenta en las cercanías de dicho punto, si bien, como veremos posteriormente, éste se detecta con facilidad.

Aunque en la práctica no es estrictamente necesario, la adicción de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ después de conseguir el punto de equivalencia, se prosiguió ésta hasta superar ampliamente dicho punto, para obtener la curva potenciométrica completa, y con ella el hábito característico.

III.19.3.- Discusión de los resultados.

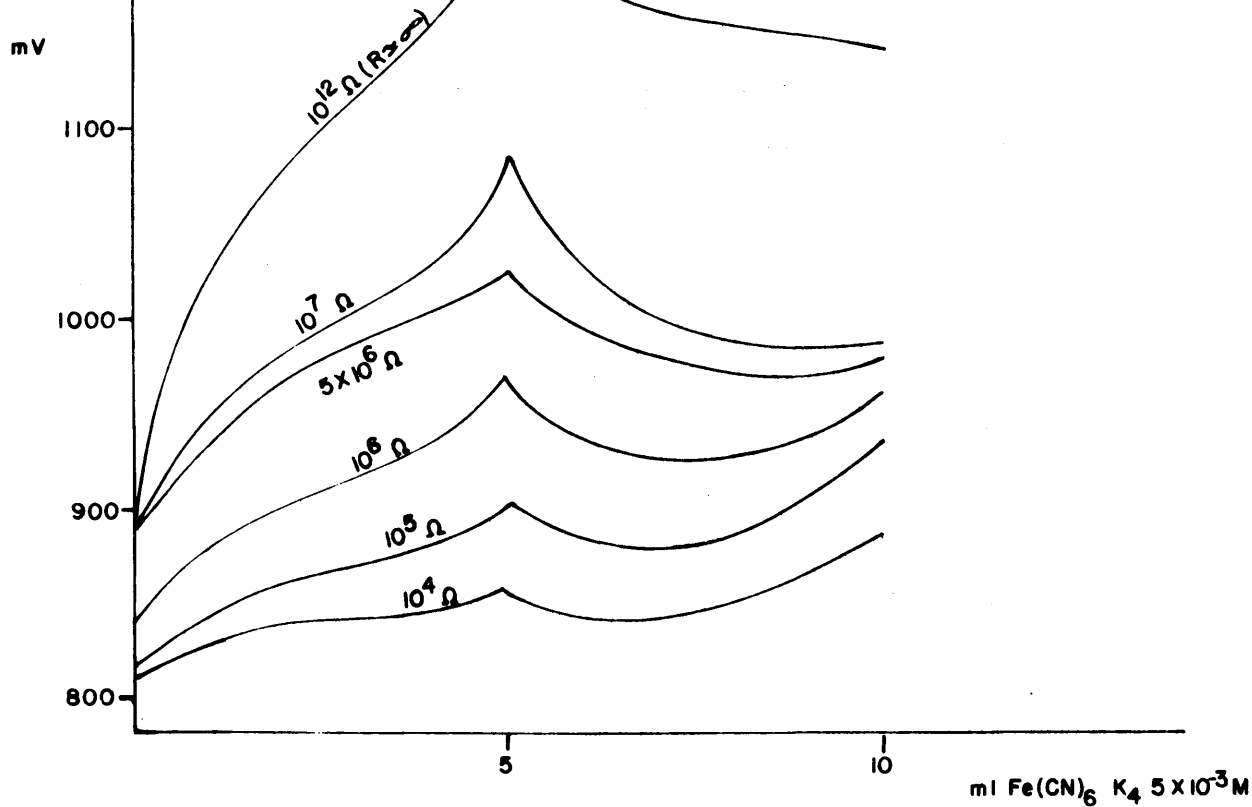
Las resistencias intercaladas oscilan, según los cationes determinados, entre 10^4 - $10^7 \Omega$. La aplicación de valores más pequeños, no produce una indicación apreciable del punto de equivalencia, por lo que su empleo no está recomendado.

En las Fig. 74 y 75 se recogen las curvas potenciométricas obtenidas, que confirman lo anteriormente expuesto, ya que en ningún caso se obtiene una variación intensa en la diferencia de potencial obtenida cuando la resistencia impuesta no es elevada.

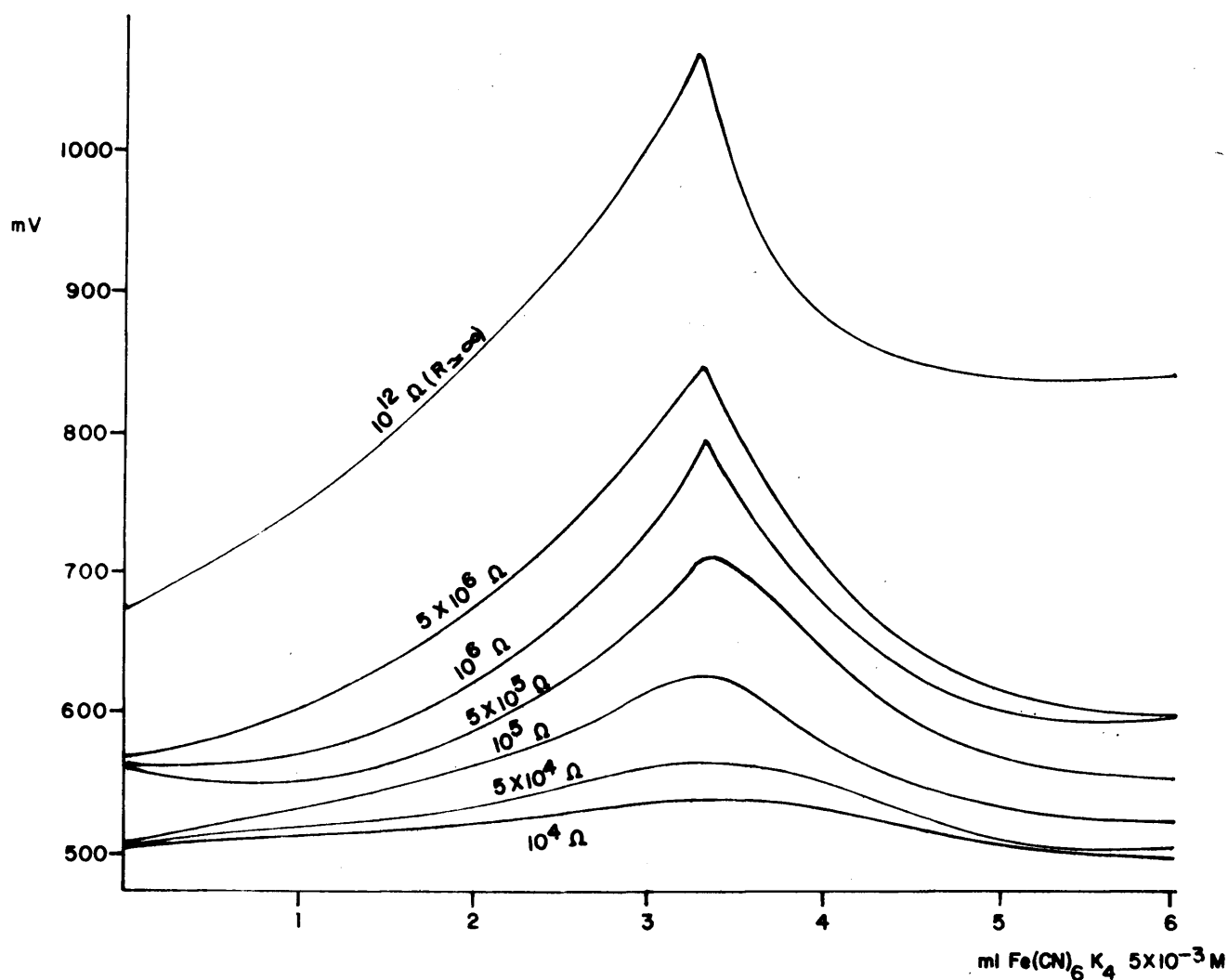
Se advierte además que cuando R es lo suficientemente grande, la diferencia de potencial entre los dos electrodos antes del punto de equivalencia, llega a ser importante, en lugar de tener un valor discreto según - cabría deducir de las curvas intensidad-potencial correspondientes. Esto podría explicarse por la existencia de la corriente residual. De hecho siempre fluye, en la célula de electrolísis y antes del punto de equivalencia, una corriente de un orden de magnitud igual a la corriente residual y ésta causa una diferencia de potencial ($\Delta E = iR$) que aumenta con R.

Este hecho, tiene particular importancia en la valoración del U(VI), ya que el potencial inicial determinado está directamente relacionado con la resistencia intercalada, de ahí que prácticamente los distintos hábitos obtenidos sean independientes de dicha resistencia.

Puede observarse que el punto de equivalencia parece estar mejor definido, en este caso, para $R = 10^6$ que cuando ésta es igual a infinito. Por tanto es de in-



VALORACION DE 50 ml DE Th(IV) $5 \times 10^{-4} \text{M}$



VALORACION DE 50 ml DE Zr(IV) 10^{-3}M

FIG. 75 - VALORACIONES VOLTAMPEROMETRICAS A RESISTENCIA CONSTANTE CON DOS ELECTRODOS INDICADORES (Al-Pt)

terés para esta valoración, no operar con una resistencia de $10^{12} \Omega$ como se ha previsto teóricamente, sino con un valor más pequeño afin de mejorar el salto de potencial que se obtiene prácticamente en el punto de equivalencia.

En el caso de que sea el torio el catión a valorar por esta técnica, los hábitos son prácticamente análogos en todo el intervalo de resistencias empleadas, con pequeños desplazamientos en las diferencias de potencial inicialmente medidas, por lo que se obtienen resultados igualmente satisfactorios dentro del intervalo $10^7 - 10^{12} \Omega$.

Los puntos de equivalencia determinados en cada caso son prácticamente análogos, y coinciden con los obtenidos por otros procedimientos ya descritos en esta Memoria. La máxima diferencia de potencial se consigue en el punto de equivalencia, para descender luego bruscamente como consecuencia de la aparición de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso dando lugar al potencial de equilibrio del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Cuando es el circonio el catión determinado, los resultados son prácticamente concordantes con los anteriormente registrados. La aplicación de resistencias de trabajo del orden de $5 \times 10^6 \Omega$ permite una detección muy neta del punto de equivalencia, ya que las diferencias de potencial inicial y final obtenidas son muy semejantes, mientras que a resistencia infinita la curva potenciométrica, ya que como consecuencia de las corrientes residuales se obtienen potenciales más elevados.

Cuando las resistencias intercaladas son inferiores a $10^5 \Omega$, no se obtiene una señal característica

para el punto de equivalencia, ya que se produce una am
plia zona de potenciales prácticamente constantes.

Es muy recomendable el empleo en este caso, de
resistencias menores a la proporcionada por el milivol-
tímetro electrónico, sin que la resistencia intercalada,
cuando esta es elevada, influya en la exactitud de los -
diferentes valores encontrados, que confirman una vez más
la estequiometría propuesta para el ferrocianuro metáli-
co formado.

III.20.- DETERMINACIONES CULOMBIMETRICAS A POTENCIAL
CONTROLADO.

III.20.1.- Determinación coulombimétrica del ión U(VI).-

Apartir del estudio de las curvas intensidad-potencial, obtenidas en la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión uranilo, se ha comprobado la existencia de una onda de difusión correspondiente a dicha reacción y que podría esquematizarse por:



según expusimos anteriormente en el capítulo de valoraciones precipitométricas y comprobamos por análisis directo del precipitado obtenido.

La altura de dicha onda de difusión, es proporcional a la concentración del catión uranilo en disolución, con las limitaciones que a dicha proporcionalidad impone la tendencia del producto formado a adherirse al electrodo de trabajo, distorsionando la forma de las curvas.

La característica principal del método coulombimétrico, impone que la cantidad de electricidad que se determine, corresponda únicamente a la reacción de valoración considerada, sin intervención de ninguna otra.

Se justifica pues la necesidad de una elección cuidadosa del potencial de trabajo con objeto de que sea la reacción anteriormente señalada la que se lleve a efecto, de manera que la cantidad de electricidad puesta en juego se emplee en la determinación del uranilo.

Las cantidades microgramáticas que se determinan, aconsejan emplear + 0,50 V como potencial de electrolisis. En efecto a dicho potencial, se produce la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión a determinar,

siendo además mínimas las corrientes residuales, lo cual facilita la detección de la línea base, en la curva de determinación coulombimétrica.

III.20.1.1.- Montaje Experimental

Las determinaciones coulombimétricas se ha realizado mediante un montaje potencioestático clásico de tres electrodos, con la ayuda de un Electroscan 30 de la casa Beckman.

El electrodo de trabajo, estaba constituido por una rejilla de platino de 5x5 cm, que en forma semicircular se introducía totalmente en la solución a electrolizar, con objeto que la relación entre la superficie del electrodo y el volumen de la solución que contenía el catión a determinar fuera máxima, para que el tiempo necesario para la electrolisis sea mínimo.

Como célula de electrofisis se ha empleado la Metrohm Ea. 875.20.

La reproducibilidad en los resultados exige que la naturaleza del electrodo de trabajo sea siempre la misma, para ello se sometía sistemáticamente a un tratamiento químico al objeto de que su superficie se alterase lo menos posible. Así, se introducía en una disolución de NaOH 1M, con lo que las trazas de ferrocianuro de uranio que quedan adheridas al electrodo resultaban disueltas. Un baño posterior en ClH 1:1 (v/v) a ebullición, deja al electrodo en condiciones de volver a utilizarlo para otra determinación coulombimétrica.

El electrodo auxiliar está constituido por un microelectrodo de platino, introducido en un compartimento

separado que acaba en un disco de vidrio sinterizado (poroso), y que permite su contacto eléctrico con la solución a electrolizar. El compartimento se rellena - una mezcla de agar-agar NO_3K 1:6 (p/p), que se renovaba con frecuencia por la tendencia de ésta a colorearse de azul.

El electrodo de referencia ha sido en todos los casos de calomelanos saturado.

La colocación de los electrodos en la célula se realizó siempre de la misma forma, el cátodo rodeando al ánodo, con el electrodo de referencia lo más cerca posible del de trabajo, con objeto de disminuir la caída óhmica.

La agitación de la solución a electrolizar, magnética en todos los casos, se procuró que fuese lo más rápida posible al efecto de disminuir el espesor de la capa de difusión y con ella el periodo de electrolísis.

Para conseguir una mejor reproducibilidad, se pasaba N_2 durante diez minutos por la valoración a electrolizar, manteniéndose la atmósfera inerte mientras - transcurría toda la determinación.

III.20.1.2.- Procedimiento Operatorio.-

La solución que se sometía a electrolísis estaba constituida en todos los casos por NO_3K como electrolito fondo, en una concentración final para los 50 ml de la misma de 0,1M. La concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ presente era como mínimo cien veces superior a la del uranio a determinar. Dada la inestabilidad de las soluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, se prefería añadir este reactivo como sólido en el momento de ser utilizado.

Por último se ajusta a $\text{pH} = 1$, con NO_3H 2N, - aforando finalmente a 50 ml.

Esta solución se sometía a preelectrolísis a + 0,50 V(CESC), y solo cuando la intensidad de electrolísis registrada alcanza un valor constante, y que correspondería a la corriente residual, se añade el uranio a determinar en un pequeño volumen.

Para ello se preparó una solución que contenía 125 μg U(VI)/ml ($5,25 \times 10^{-4}$ ión atmgr/l) a partir de la cual y por diluciones convenientes, se añadía el uranio a determinar, en un volumen inferior en todos los casos a los 2 ml.

Al añadir el catión a determinar, se produce un considerable aumento en la intensidad registrada, para luego ir decreciendo exponencialmente, de manera que en un intervalo no superior a los 20 minutos, la intensidad vuelve a un valor prácticamente constante.

Se recorta cuidadosamente la superficie comprendida entre la curva obtenida en cada caso y la recta que representa la corriente residual, pesándose posteriormente con la ayuda de una balanza de precisión.

Al objeto de relacionar el peso del área obtenida en cada caso, con la correspondiente cantidad de electricidad puesta en juego, se ha procedido a una calibración del papel de la carta registradora. Para ello y en función de la sensibilidad con que se registró dicha curva, y la velocidad de barrido del papel, se procede a establecer una relación mg/culombios.

Para el papel registrador utilizado, una cuadrícula cuyo peso es de 22,90 mg equivalía a 5×10^{-3} C.

Los pesos de las áreas obtenidas en la determinación culombimétrica del uranio, en el intervalo de 30-240 μ g U(VI) añadidos, se recogen en la siguiente tabla:

TABLA XLVIII

<u>μg de U(VI) añadidos</u>	<u>Peso del Área correspondiente(mg)</u>
30,00	27,00
40,00	55,15
80,00	112,48
90,00	124,52
130,00	181,90
140,00	196,70
180,00	251,06
200,00	286,10
240,00	414,50

Los pesos obtenidos corresponden a un valor medio de cuatro determinaciones.

A la vista de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la relación mg/ culombios establecida

anteriormente, se ha confeccionado la siguiente tabla en la que se relacionan los μg de U(VI) puestos y los encontrados, a través del Fe(CN)_6^{4-} equivalente, según la estequiometría del producto obtenido.

TABLA XLIX

<u>μg de U(VI) puestos</u>	<u>μg de Fe(CN)_6^{4-} generados</u>	<u>μg de U(VI) encontrados</u>	<u>d</u>	<u>%E</u>
30,00	12,93	19,39	10,61	-35,3
40,00	26,42	39,60	0,40	-1,0
80,00	53,89	80,78	0,87	+ 0,9
90,00	59,66	89,43	0,57	- 0,6
130,00	87,14	130,62	0,62	+ 0,5
140,00	94,25	141,27	1,27	+ 0,9
180,00	120,30	180,31	0,31	+ 0,1
200,00	137,09	205,47	5,47	+ 2,7
240,00	198,92	297,69	57,69	+23,7

En esta tabla se puede comprobar la exactitud del método ensayado, con unos errores relativos muy aceptables, por su baja proporción, salvo para los valores extremos del intervalo estudiado, para los cuales, las diferencias obtenidas entre los valores reales y los encontrados, nos indica que el método puesto a punto, no es aplicable.

Para cantidades de U(VI) presentes en la muestra de 30 μg , el punto final obtenido en la coulombimetría, nos indica que la determinación total del catión se consigue con una cantidad de Fe(CN)_6^{4-} inferior a la teóricamente previsible de acuerdo con la estequiometría establecida.

Este hecho podría interpretarse como si no se alcanzase el producto de solubilidad del ferrocianuro - de uranio, por lo que al no precipitar el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que pudiera generarse, provocaría la determinación del punto de equivalencia con una gran antelación.

Por el contrario para cantidades de U(VI) presentes superiores a los 200 μg , la cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generada es muy inferior a la teóricamente precisa, lo cual es atribuible a que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadido en la solución de electrolisis, se realiza ahora sobre un electrodo recubierto de ferrocianuro de uranio, - lo cual dificulta al potencial de trabajo su reducción, debiendo transcurrir más tiempo (área) para conseguir - análogos resultados.

El método es aplicable pues en el intervalo de 40-20 μg U(VI)/50 ml.

La precisión del método se ha obtenido, en un punto representativo del rango anteriormente establecido. Para ello se ha determinado el uranio contenido en diez disoluciones iguales, con un contenido en las mismas de 130 μg . Los resultados se exponen en la siguiente tabla:

TABLA L

<u>Muestra</u>	<u>Peso Area equivalen te (mg)</u>	<u>μg de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generados</u>	<u>μg de U(VI) encontrados</u>	<u>d</u>	<u>%E</u>
1	181,90	87,14	130,62	0,62	+ 0,5
2	182,25	87,34	130,91	0,91	+ 0,7
3	180,80	86,64	129,86	0,14	- 0,1
4	182,51	87,45	131,08	0,08	+ 0,0
5	180,40	86,44	129,56	0,44	- 0,3
6	181,95	87,17	130,65	0,65	+ 0,5
7	180,40	86,44	129,56	0,44	- 0,3
8	180,88	87,68	129,91	0,09	- 0,0
9	180,88	86,68	129,91	0,09	- 0,0
10	182,25	87,34	130,90	0,90	+ 0,7

Se obtiene un valor promedio de 130,29 μg , lo que supone un error relativo de la media del 0,31%, con una desviación standard del $\pm 0,59$.

El método no tiene error sistemático.

Ninguno de los valores encontrados es rechazable, según el criterio habitualmente tomado de $\pm 2,5\%$, por lo que podemos concluir que el método que se propone tiene la necesaria exactitud y precisión para ser sistemáticamente empleado, dentro del rango de 40-200 μg de U(VI)/50 ml.

Los excelentes resultados conseguidos, así como el hecho de poder determinar en intervalos no superiores a veinte minutos, cantidades absolutas de uranio, inferiores a una ppm, hacen que el método que se propone puede ser considerado como el óptimo dentro de las determinaciones llevadas a cabo en la presente Memoria, para la determinación de uranio.

III.20.2.- Determinación coulombimétrica del ión Zr(IV).-

La posibilidad de llevar a cabo la determinación coulombimétrica del Zr(IV) mediante su precipitación como ferrocianuro, se justifica mediante el estudio de las correspondientes curvas intensidad-potencial.

La aparición de una onda de difusión, de altura proporcional a la concentración del catión en disolución, nos permite trabajar a un potencial al cual la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se realiza solo en presencia de Zr(IV), con lo que la intensidad que circula por un macroelectrodo situado a dicho potencial, disminuirá en función del tiempo, puesto que la sustancia a determinar coulombimétricamente decrece continuamente, llegando hacerse prácticamente nula al final de la electrolísis, la cual suele considerarse finalizada cuando la intensidad que se registra sea del 0,1% de la inicial.

Midiendo la cantidad de electricidad puesta en juego, se puede determinar la masa de circonio presente, ya que la reacción electroquímica que se produce es conocida de antemano.

En efecto según vimos en el capítulo de valoraciones potenciométricas, la formación del correspondiente ferrocianuro de circonio, se lleva a cabo con una relación $\text{Zr(IV)} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 3$, lo cual habrá de tenerse en cuenta a la hora de hacer los cálculos correspondientes para determinar la cantidad de circonio problema.

Según la ley de Faraday, y para una reacción electroquímica general tal como:



nos indica que 96493 culombios equivalen a $1/n$ moles (ó ión-gramo) de Ox consumida, ó $1/n$ moles (ó ión-gramo) de Red producida.

Para nuestra aplicación particular, un Faraday equivale a tres iones-gramos de Zr(IV) consumido, esto es $32164,3 \text{ C} = 91,22 \text{ gr de Zr(IV)}$, relación a tener en cuenta para relacionar la cantidad de electricidad medida experimentalmente, con la cantidad de circonio a que ésta equivale.

III.20.2.1.- Modo Operatorio.

Se ha empleado el procedimiento experimental descrito en III.20.1.1, esto es un montaje potenciostático clásico. El electrodo de trabajo empleado se ha colocado a $+0,45 \text{ V(CESC)}$, siendo a dicho potencial al que se han realizado todas las electrólisis en el presente estudio.

El volumen de la disolución a electrolizar era siempre de 50 ml, que para la célula de electrólisis utilizada, y el tamaño del macroelectrodo empleado, supone el volumen óptimo.

Se imponía al macroelectrodo el potencial de trabajo correspondiente y se procedía a la electrólisis previa de la solución de trabajo, constituida por $\text{NO}_3\text{K } 0,1\text{M}$ como electrolito fondo, tamponado a $\text{pH}=1$ con NO_3H y $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_3$ en una cantidad mínima cien veces superior a la del circonio que vaya a ser determinado, añadiendo dicho reactivo generante como producto sólido.

Se espera a que la cantidad de corriente de electrólisis se estabilice a un valor constante y se añe

de un pequeño volumen de la solución de sustancia a determinar.

Se aprecia entonces un brusco aumento de la corriente, que pasa por un máximo para luego decrecer - según una ley exponencial, hasta llegar al valor de la corriente residual, dándose por concluida la determinación coulombimétrica.

El electrodo de trabajo se sometía entonces a un tratamiento químico análogo al descrito anteriormente en III.20.1.1. introduciéndolo en una disolución de NaOH 1M, y posteriormente en HCl 6N.

Se partió en nuestro caso de una solución de Zr(IV), factorizada por retroceso con AEDT, con una concentración final de 110,0 $\mu\text{g/ml}$.

Los resultados obtenidos para las distintas cantidades de Zr(IV) añadidas a la solución de trabajo previamente electrolizada se recogen en la siguiente tabla.

TABLA LI

<u>μg de Zr(IV) añadidos</u>	<u>Peso del Area equivalente (mq)</u>
55,0	66,53
68,7	115,43
82,5	136,10
110,0	183,10
137,5	231,12
192,5	332,06
247,5	417,30
275,0	485,50

Teniendo en cuenta la calibración del papel de la carta registradora realizado, y que dio como resultado que una cuadrícula del mismo de 22,90 mg equivalía - a 0,005 C, podemos relacionar los μg de Zr(IV) añadidos en cada caso y los correspondientes μg encontrados.

Los valores correspondientes se reúnen en la siguiente tabla, en la que se consigna así mismo, la diferencia entre el valor verdadero y el encontrado, d, con el porcentaje de error relativo que se comete en cada caso.

TABLA LII

<u>μg de Zr(IV) puestos</u>	<u>μg de Fe(CN)$^{4-}_6$ generados</u>	<u>μg de Zr(IV) encontrados</u>	<u>d</u>	<u>%E</u>
55,0	21,5	27,0	28	- 49
68,7	53,5	69,0	0,3	+ 0,5
82,5	62,9	81,3	1,2	- 1,4
110,0	84,6	109,3	0,7	- 0,6
137,5	106,8	138,0	0,5	+ 0,3
192,5	149,3	192,9	0,4	+ 0,2
247,5	192,9	249,2	2,7	+ 0,7
275,0	224,4	289,9	14,9	+ 5,4

III.20.2.2.- Discusión de los resultados.-

Se observa que los valores obtenidos vienen afectados de un porcentaje de error pequeño, salvo para los valores extremos, en que la cantidad de circonio presente se determina con errores muy superiores a los del conjunto de los restantes valores ensayados.

Cuando la cantidad de circonio en la solución a electrolizar es muy pequeña, el correspondiente $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que se genera para su determinación es inferior al teóricamente necesario, lo cual podría interpretarse como si al no alcanzarse el producto de solubilidad del ferrocianuro de circonio, el posible $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado quedara "libre", detectándose el punto de equivalencia con gran antelación.

Cuando la cantidad de circonio a determinar es elevada, se produce el recubrimiento del electrodo de trabajo de una fina capa de ferrocianuro de circonio, que dificulta la posterior reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ presente, necesitándose más tiempo, y proporcionalmente más área, para conseguir análogos resultados.

Así pues el método propuesto para la determinación coulombimétrico de circonio es aplicable en el intervalo de 68,7-247,5 μg de $\text{Zr}(\text{IV})$ /50 ml, esto es 1,3-4,9 ppm de $\text{Zr}(\text{IV})$.

El estudio de la precisión del método se ha llevado a cabo mediante diez determinaciones análogas de un volumen de solución patrón de $\text{Zr}(\text{IV})$ que contenía 110,0 μg /50 ml.

TABLA LIII

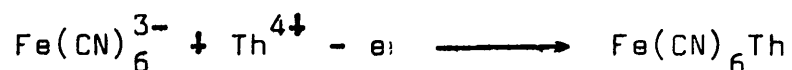
<u>Muestra</u>	<u>Peso Area Equivalen te (mg)</u>	<u>µg de Fe(CN)₆⁴⁻ generados</u>	<u>µg de Zr(IV) encontrados</u>	<u>d</u>	<u>%E</u>
1	183,10	84,6	109,3	0,7	-0,6
2	184,61	85,2	110,1	0,1	+0,0
3	183,00	84,5	109,1	0,9	-0,8
4	182,30	84,2	108,7	1,3	-1,1
5	185,01	85,4	110,3	0,3	+0,2
6	183,00	84,5	109,1	0,9	-0,8
7	185,35	85,6	110,6	0,4	+0,3
8	184,46	85,2	110,0	0,0	0,0
9	184,99	85,4	110,4	0,6	+0,5
10	185,15	85,5	110,4	0,6	+0,5

La precisión del método expresada en términos de la desviación standard es de 0,61%, con un valor medio encontrado de 109,8 µg con un error relativo medio de -0,1%.

El estudio estadístico de los resultados obtenidos, demuestra que el procedimiento que se propone no presenta sesgo.

III.20.3.- Determinación coulombimétrica del ión Th(IV).-

Mediante el estudio de las correspondientes curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ en presencia del ión Th(IV), comprobamos la aparición de una corriente de difusión correspondiente a la reducción del Fe(CN)_6^{3-} en presencia del Th(IV), y que se puede esquematizar según:



La altura de dicha onda de difusión es proporcional a la concentración de Th(IV) en disolución. Ambos parámetros pueden entonces relacionarse, en nuestras condiciones de trabajo, con las limitaciones que impone la distorsión que sufren dichas curvas debido a la pasivación del electrodo de trabajo al depositarse un producto sólido sobre él.

La característica propia y esencial del método coulombimétrico exige que la cantidad de electricidad medida corresponda únicamente a la reacción electroquímica considerada, esto es, que la totalidad, de la corriente que circule se emplee en la producción del reactivo en cantidades equivalentes a la de la sustancia a determinar.

En nuestro caso particular una elección adecuada del potencial de trabajo, minimizará este problema, ya que si colocamos el electrodo de trabajo a un potencial en el que la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ tenga lugar en presencia de Th(IV), la eficacia de la corriente debe ser del 100%.

Dada que las concentraciones a las que se trabaja son del orden de 10^{-5} ión átomo gr/l, se escogió $\pm 0,55$ V como potencial de trabajo. A este potencial las corrientes residuales son mínimas, facilitando con ello la detección del punto final en la determinación coulombimétrica.

III.20.3.1.- Modo Operatorio.-

El montaje experimental ha sido en esencia igual al descrito anteriormente (III.21.1.1).

Es especialmente importante para conseguir una

buena reproducibilidad de los resultados, el someter al macro-electrodo de trabajo a un tratamiento previo, antes de iniciarse cada electrolisis. Para ello, la rejilla metálica de platino de 5x5 cm era sistemáticamente introducida en una solución saturada y caliente (80 °C) de carbonato sódico-potásico. Cuando la cantidad de torio (IV) a determinar sea superior a 100 µg, la inmersión en dicha disolución ha de prolongarse como mínimo durante tres minutos.

A continuación se lava el macroelectrodo con abundante agua y se introduce en ácido clorhídrico concentrado y caliente, tratándolo posteriormente con agua destilada.

La solución a electrolizar, está constituida en todos los casos por NO_3K 0,1M como electrolito fondo. La concentración final de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en la misma, era siempre como mínimo cien veces superior a la del catión a determinar y se preparaba siempre en el momento de su empleo añadiendo a la solución la cantidad de reactivo sólido - que se precisaba. Por último se ajusta a $\text{pH} = 1$ con NO_3H 2N en un volumen final de 50 ml.

La disolución era convenientemente agitada por un agitador magnético, a la mayor velocidad que permita el perfecto funcionamiento del montaje.

El procedimiento seguido consistió en realizar en todos los casos una preelectrólisis, al potencial de trabajo, de toda la disolución sin contener el catión a determinar. Cuando la intensidad de electrolisis se hace constante, con un valor prácticamente nulo, se añade en un pequeño volumen el catión a determinar.

Para ello se preparaba cada día una disolución de Th(IV) $5 \times 10^{-4} M$, factorizada complexométricamente con AEDT a pH = 3 (tampón monoclóricoacético/monoclóricoacetato) y naranja de xilenol como indicador.

Al añadir el Th(IV) se produce una elevación considerable en la intensidad medida, para decrecer luego exponencialmente hasta un valor constante y prácticamente nulo, con lo cual se finaliza la electrolisis.

Para medir la cantidad de electricidad puesta en juego, se ha procedido a recortar cuidadosamente la superficie comprendida entre la curva de intensidad obtenida en cada caso y la recta que representa la corriente residual. Este área era después pesada en una balanza de precisión.

Posteriormente se procede al calibrado del papel donde se ha registrado dicha curva, para poder relacionar el peso del área que dicha curva encierra con la cantidad de electricidad a que ésta equivale.

Para ello ha de tenerse en cuenta la sensibilidad a la que se trabajó y la velocidad de barrido de la carta registradora. En el caso que nos ocupa y empleando el papel correspondiente al registrador "Recorder Beckman Part. No. 97695", una cuadrícula de 18×24.5 mm pesaba - 22,99 mg y equivalía a 0,005 culombios. Esta relación se mantuvo constante a lo largo de todas las determinaciones.

III.20.3.2.- Discusión de los Resultados.-

En la siguiente Tabla recogemos los pesos de las áreas obtenidas, para cada cantidad de Th(IV) añadida a la disolución preelectrolizada.

TABLA IV

<u>µg de Th(IV)</u> <u>añadidos</u>	<u>Peso del Area</u> <u>correspondiente (mg)</u>
11,6	19,40
17,4	33,08
34,8	66,58
52,2	101,07
69,6	135,54
104,4	198,91
139,2	263,58
229,0	544,40

A la vista de estos resultados y teniendo en cuenta la relación de mg-culombios establecida anteriormente, se ha realizado la siguiente tabla en la que se relaciona los µg de Th(IV) puestos, con los encontrados a través del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado en cada caso.

TABLA LV

<u>µg de Th(IV)</u> <u>puestos</u>	<u>µ moles de</u> <u>$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$</u> <u>generados</u>	<u>µg de Th(IV)</u> <u>encontrados</u>	<u>d</u>	<u>%E</u>
11,6	0,004	1,02	-	-91
17,4	0,074	17,3	-0,1	-0,5
34,8	0,150	34,8	0,0	0,0
52,2	0,227	52,7	+0,5	+0,9
69,6	0,298	69,3	-0,3	-0,4
104,4	0,448	104,0	-0,4	-0,0
139,2	0,594	137,9	-1,3	-0,8
229,0	1,220	284,7	+55,7	+24

Esta tabla puede ilustrarnos sobre la exactitud del método que se propone. De ella puede deducirse la relación entre el Th(IV) añadido y el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado para su determinación, con una relación que se mantiene constante entre 1,09 y 1,01, con excepción de los valores extremos.

En efecto para cantidades de Th(IV) inferiores a 12 μg , la relación $\text{Th}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se eleva a 12,4, lo cual nos indica que se consigue la determinación total del catión con una cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ inferior a la que teóricamente se requiere. Podría interpretarse como si la estequiometría del compuesto en estas condiciones fuera diferente, si bien parece más lógico pensar que no se alcanza el producto de solubilidad para la formación del ferrocianuro de torio, con lo que todo el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que pueda generarse queda "libre", determinándose así el punto final de la determinación con gran antelación sobre el esperado.

Por el contrario para cantidades superiores a 140 μg de Th(IV) en nuestras condiciones de trabajo la relación $\text{Th}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es menor que la unidad y llega a ser de 0,88 cuando son 229 μg de Th(IV) los presentes en la solución a electrolizar. Se deduce pues que la cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generada es muy superior a la teóricamente precisa, lo cual es atribuible a que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se hace ahora sobre un electrodo totalmente recubierto de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$, lo cual dificulta, al potencial de trabajo, su reducción, debiendo transcurrir más tiempo (área) para conseguir los mismos resultados.

En resumen, el método es aplicable en el intervalo 15 a 140 μg de $\text{Th(IV)}/50\text{ ml}$ con excelentes resultados, confirmándose que es el $\text{Fe(CN)}_6\text{Th}$ el producto formado.

La precisión del método se ha evaluado mediante la determinación del torio presente en nueve disoluciones, que contenían en todos los casos 69,6 μg .

Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente tabla:

Muestra	Peso Area equivalente (mg)	TABLA LVI	μg de Th(IV) encontrados	d	%E
		μ moles Fe(CN) ₆ ⁴⁻ generados			
1	135,54	0,298	69,3	0,3	-0,4
2	137,01	0,301	70,0	0,4	+0,4
3	133,64	0,294	68,4	1,2	-1,7
4	136,72	0,300	69,7	0,1	+0,2
5	131,85	0,289	67,2	2,4	-3,5
6	130,92	0,287	66,9	2,7	-3,7
7	137,29	0,301	70,1	0,5	+0,7
8	135,54	0,298	69,3	0,3	-0,4
9	136,90	0,301	69,9	0,3	+0,4

Para el conjunto de valores expuestos, el valor de la desviación típica resulta ser de

$$S = \pm 1,20$$

Ninguna de las medidas debe rechazarse según el criterio habitualmente tomado de 2,5 S

Los resultados obtenidos presentan un error relativo en la media de 1,3% con un coeficiente de variación del 1,7%.

El método no requiere un periodo necesario para realizar estas determinaciones superior a los veinte minutos, y dado que puede conseguirse la determinación de 0,3 ppm de Th(IV), debe ser considerado como el más idóneo entre los estudiados en la presente Memoria, para el análisis de dicho catión.

III.21.- VALORACIONES CULOMBIMETRICAS A INTENSIDAD
IMPUESTA.

III.21.-1.- Montaje Experimental.-

La valoración coulombimétrica de los distintos cationes estudiados, se ha llevado a cabo con un potenciostato-galvanostato Amel modelo 549.

Se conecta a dicho amperostato, un electrodo de platino, que, en forma de rejilla metálica de 5x5 cm, actuaba como electrodo de trabajo de gran superficie, sobre el cual se producía la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadiendo como reactivo generante.

El circuito coulombimétrico lo completaba un electrodo auxiliar constituido en este caso, por un hilo de platino pulido de 0,5 mm de diámetro y un centímetro de longitud, soldado al extremo inferior de una varilla de vidrio Pyrex y unido a un conductor, en el interior de dicha varilla, mediante aleación Wood.

Este electrodo auxiliar estaba convenientemente separado del compartimiento catódico, ya que se introducía en un tubo de vidrio con fondo provisto de placa porosa, relleno de un gel mezcla de agar-agar con NO_3K (1:6) así como de una disolución auxiliar de esta misma sal.

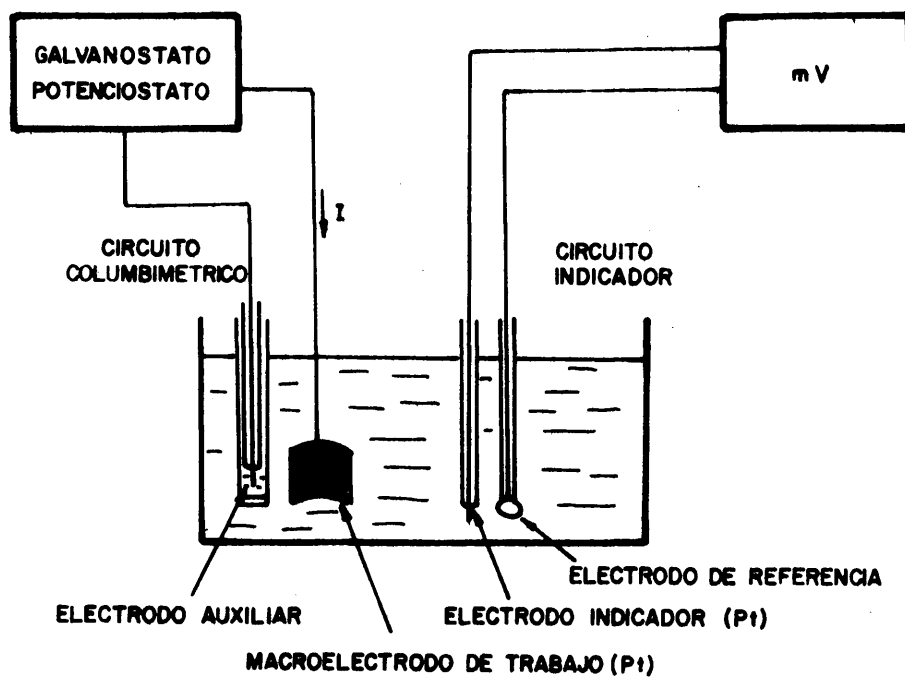
El desarrollo de la reacción de valoración, se ha seguido en cada momento mediante un circuito indicador compuesto por un milivoltímetro electrónico "Metrohm Herisau" Modelo E 516 Titriscop que registraba las diferencias de potencial entre un microelectrodo de platino pulido y un electrodo calomelanos saturado de ClK introducidos también en la solución a electrolizar.

La representación de dichas diferencias de potencial en función del tiempo, nos proporcionaba las cur

vas potenciométricas, a partir de las cuales pudo deducirse la cantidad de catión problema, presente en dicha solución.

El esquema del montaje experimental utilizado en las coulombimetrías indirectas se recoge en la figura 76, en el que se aprecia claramente el circuito coulombimétrico, que es el encargado de la generación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y el circuito indicador que nos da la información sobre el desarrollo de la valoración, siendo ésta seguida mediante una potenciometría a intensidad.

Como célula de electrolisis se emplea en todos los casos la EA 875.20 de la casa Metrohm.



**FIG.76-ESQUEMA GENERAL DEL MONTAJE REALIZADO PARA
LAS VALORACIONES CULOMBIMETRICAS**

III.21.2. Valoración coulombimétrica del ión U(IV).-

III.21.2.1.- Modo operatorio.

Según expusimos en el correspondiente apartado teórico (II.6.10.1), es posible la valoración coulombimétrica del U(IV), a partir del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado electrolíticamente "in situ" por reducción de un exceso de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

En efecto, haciendo pasar una intensidad conocida por el circuito coulombimétrico, durante un tiempo determinado, se podrá calcular el número de equivalentes de ferrocianuro que se han generado para valorar el uranio presente en la célula de electrolísis.

El punto de equivalencia es detectado mediante una potenciometría a intensidad nula, ya que el potencial del electrodo de platino del circuito indicador es función del estado redox de la disolución, el cual -varía con el tiempo de electrolísis, por lo que del estudio de las curvas $\Delta E = f(t)$, podrá deducirse el punto final de la valoración.

Las disoluciones a electrolizar estaban constituidas por:

5 ml de NO_3K 1M
2,5 ml de NO_3H 2N
10 ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,5M
X ml de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$
 H_2O c.s.p. 50 ml.

donde X representan los ml de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ puestos, de con

centración 10^{-2} ó 10^{-3} M, según la cantidad de uranio que se desee poner en disolución.

Una vez preparada la disolución, se introducían los correspondientes electrodos y se procedía a iniciar la electrolísis a una intensidad de trabajo que era función de la cantidad de uranio presente en la misma, con objeto de no alargar excesivamente el periodo de electrolísis. En el rango de concentraciones empleadas, las intensidades impuestas han oscilado de 1 a 5 mA.

Los períodos de tiempo transcurridos entre dos tomas de potencial, oscilaban según el tiempo de equivalencia teórico, así para una valoración tipo con punto de equivalencia a los 500 segundos, el intervalo solía ser de 30 segundos, medidos con la ayuda de un cronómetro.

La estabilización del potencial medido es muy lenta en las proximidades del punto de equivalencia, si bien la precisión en los resultados exige que su medida se realice solo cuando esté perfectamente definido.

Para conseguir una mayor reproducibilidad en los resultados obtenidos, es conveniente someter a un tratamiento previo al macroelectrodo de trabajo y al electrodo indicador del circuito del mismo nombre, para que las trazas de ferrocianuro de uranio que quedan adheridas a dichos electrodos alterando su superficie, resulten disueltas.

Para ello se introducen en una solución de NaOH 1M y posteriormente en ClM 16N a ebullición, lavándolos después con abundante agua destilada.

En las figuras 77 y 78 se recogen las curvas potenciométricas correspondientes a la valoración culom-

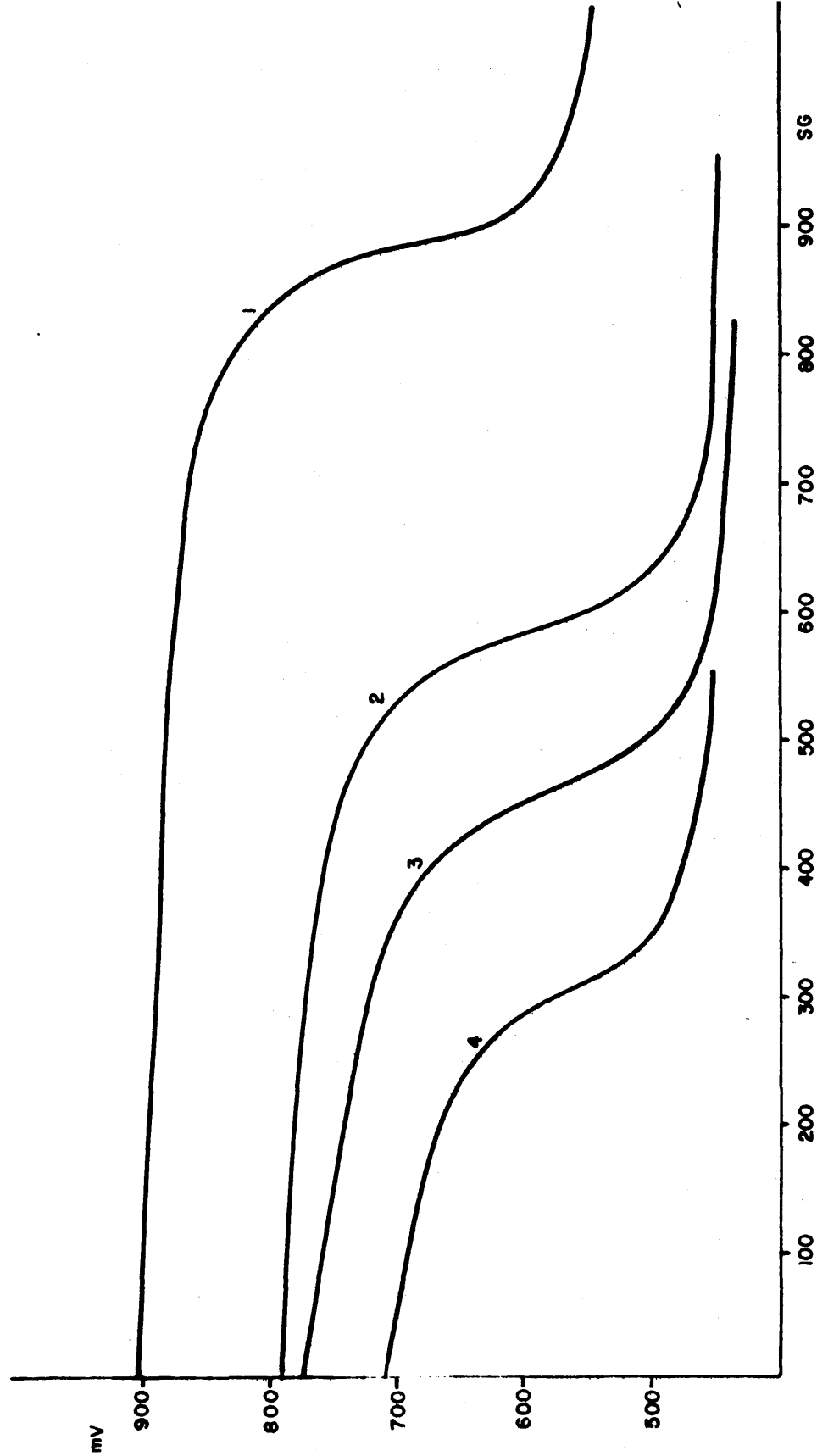


FIG.77 - CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE U(VI)

U(VI) DETERMINADO EN 50 ml: 1 - 15,0 mg ; 2 - 10,0 mg ; 3 - 7,5 mg

4 - 5,0 mg

INTENSIDAD IMPUESTA 5mA

bimétrica de distintas cantidades de U(VI). El hábito de la curva coincide con el teóricamente previsto, y corresponde a la medida de un potencial mixto antes de alcanzarse el punto de equivalencia, determinado por la oxidación del agua y la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de U(VI) para, posteriormente, producirse un brusco descenso en el potencial medido en el punto de equivalencia, por formación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en exceso, midiéndose en este momento el potencial de equilibrio determinado por el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que permanece prácticamente constante.

III.21.2.2.- Discusión de los resultados.-

Los correspondientes cálculos que se han llevado a cabo, se basan en la reacción de valoración que tiene lugar y que ya expusimos al estudiar la estequiometría del producto formado:



La aplicación de la ley de Faraday nos indica que, si durante un cierto tiempo t (segundos), hacemos circular una intensidad I (amperios), la cantidad de electricidad (culombios) puesta en juego es:

$$Q = Ixt$$

como 1 Faraday (96493 C) produce la electrolisis de un equivalente, se puede concluir que:

$$\text{gr de } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{ producidos} = \frac{Q \times 211,84}{96493}$$

$$\text{gr de } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{ producidos} = Q \times 0,00219$$

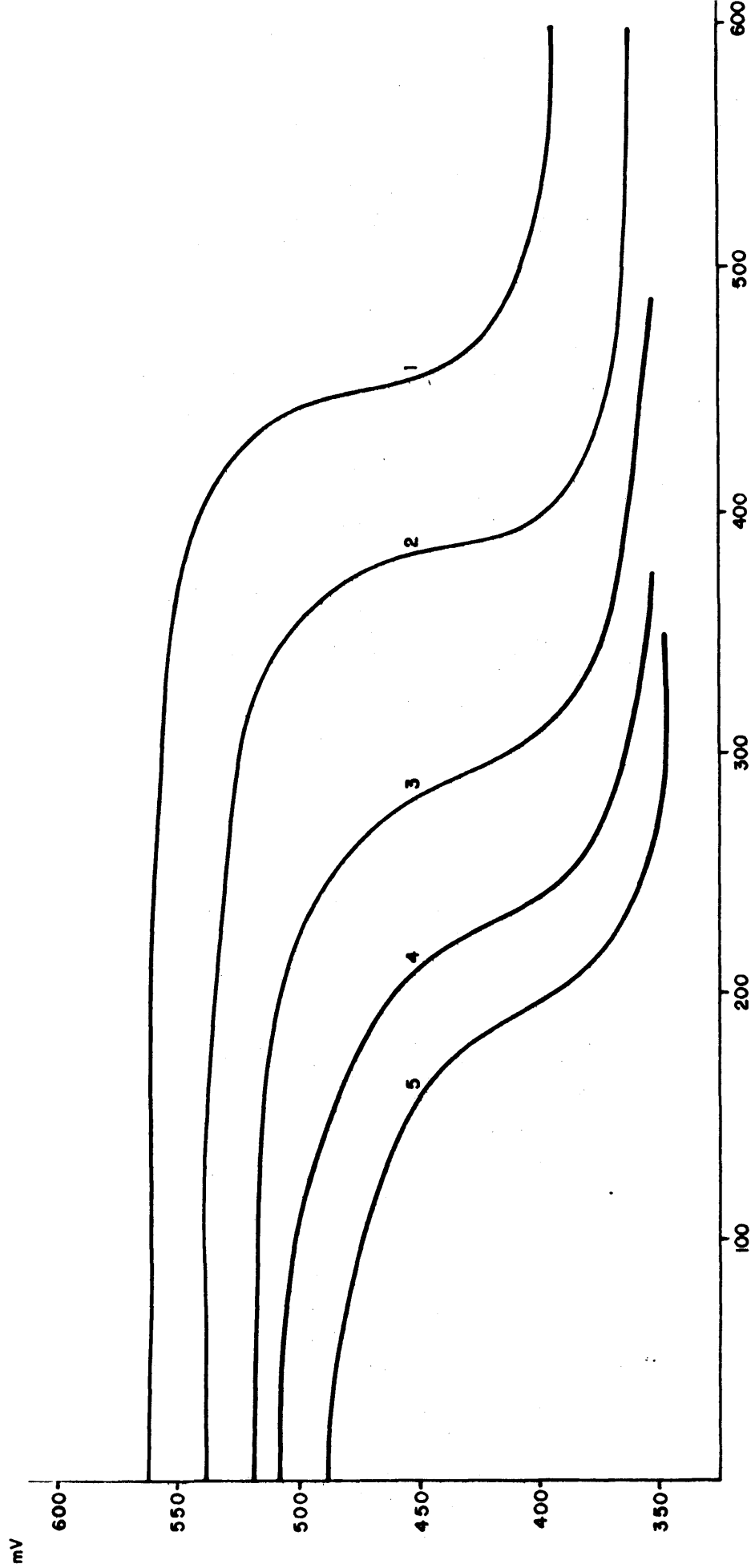


FIG.78 - CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE U(VI)

U(VI) DETERMINADO EN 50 ml : 1-3,0 mg ; 2-2,5 mg ; 3-2,0 mg

4-1,5 mg ; 5-1,25 mg

INTENSIDAD IMPUESTA 2 mA

Según la reacción de valoración $4\text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

luego

$$\text{gr de U(VI) encontrados} = \frac{4(238,03) \times Q \times 0,00219}{3(211,84)}$$

es decir

$$\text{mg de U(VI) encontrados} = 3,28 \times Q$$

A partir de esta expresión se ha calculado la masa de uranio determinada en cada valoración.

La exactitud del método propuesto, se ha estudiado para un intervalo de 15 a 1,25 mg de U(VI). Para ello y en las condiciones anteriormente descritas, se procedía a la determinación independiente de cuatro soluciones con volúmenes iguales de solución patrón de U(VI). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente, en la que se recoge el porcentaje de error relativo en cada caso.

TABLA LVII

Tiempo (sg)	Intensidad impuesta (mA)	mg de U(VI) puestos	mg de U(VI) hallados	%E
896	5	15,000	14,694	-2,0
597	5	10,000	9,807	-1,9
450	5	7,500	7,380	-1,6
305	5	5,000	5,002	+0,0
605	2	4,000	3,968	-0,8
465	2	3,000	3,050	+1,6
307	2	2,000	2,013	+0,6
188	2	1,250	1,233	-1,3

Los porcentajes de error pueden englobarse en el intervalo de $\pm 2,0\%$, que nos indica una exactitud muy uniforme a lo largo del intervalo de concentraciones estudiadas.

A continuación se exponen los resultados obtenidos para diferentes cantidades de U(VI) problemas y - que consideramos representativas dentro del intervalo estudiado.

TABLA LVIII

Intensidad de trabajo 5 mA

<u>Tiempo</u> <u>(sq)</u>	<u>mg de U(VI)</u> <u>puestos</u>	<u>mg de U(VI)</u> <u>hallados</u>	<u>d</u>
604	10,000	9,905	- 0,095
599	10,000	9,824	- 0,176
606	10,000	9,938	- 0,062
610	10,000	10,004	+ 0,004
612	10,000	10,036	+ 0,036
604	10,000	9,905	- 0,095

Los resultados obtenidos arrojan un valor medio de 9,935 mg, con una desviación standard relativa del 0,76%, con un error relativo de la media del 0,65%, que nos dan una idea de la precisión lograda por el método.

Ninguno de los valores encontrados es rechazable según el criterio de 2,5 S.

419

TABLA LXI

Intensidad de trabajo 2 mA

<u>Tiempo (sg)</u>	<u>mg de U(VI) puestos</u>	<u>mg de U(VI) hallados</u>	<u>d</u>
750	5,000	4,920	- 0,080
755	5,000	4,952	- 0,048
757	5,000	4,966	- 0,034
762	5,000	4,998	- 0,002
764	5,000	5,011	+ 0,011
766	5,000	5,024	+ 0,024

Los resultados obtenidos originan un valor medio de 4,978 mg, con una desviación standard relativa del 0,79%.

Ninguno de los valores obtenidos se debe rechazar según el criterio habitual tomado de 2,5 S.

TABLA LX

Intensidad de trabajo 1 mA

<u>Tiempo (sg)</u>	<u>mg de U(VI) puestos</u>	<u>mg de U(VI) hallados</u>	<u>d</u>
458	1,500	1,502	+ 0,002
455	1,500	1,492	- 0,008
446	1,500	1,462	- 0,038
452	1,500	1,482	- 0,018
440	1,500	1,443	- 0,057
460	1,500	1,508	+ 0,008

Las valoraciones realizadas conducen a un valor medio de 1,481 mg, con una desviación standard relativa de 1,67%, sin que ninguno de los valores obtenidos deban rechazarse, según el criterio anterior establecido.

El estudio estadístico de los resultados obtenidos en todo el intervalo ensayado de 1,5000 a 10,000mg de U(VI), demuestra que el procedimiento que se propone no presenta errores sistemáticos.

Se observa así mismo que la precisión obtenida, disminuye con la concentración del uranio problema, lo cual es atribuible no al método coulombimétrico en sí, sino a la limitación que impone el método de detección y que hace muy imprecisa la determinación del punto de equivalencia ya que apenas se aprecia salto en el potencial medio, cuando la concentración problema es pequeña.

En este sentido se puede considerar que una masa de 1,2 mg de U(VI) es la mínima cantidad detectable mediante coulombimetría indirecta, con una desviación standard relativa superior al 5%.

Un factor experimental que tiene gran importancia en los resultados finales obtenidos, es el estado de envejecimiento de la disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ que se añade como reactivo generante.

En efecto, a medida que aumenta el periodo transcurrido desde su preparación, los resultados obtenidos presentan sistemáticamente errores por defecto.

La siguiente tabla recoge este hecho, para una disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,5M, conservada en frasco topacio y con una pequeña cantidad de CO_3Na_2 (0,2 gr/l) añadido como conservador.

TABLA LXI

Intensidad de trabajo 5 mA

Tiempo (sg)	mg de U(VI) puestos	mg de U(VI) hallados *	edad de la disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ dias	%E
605	10,000	9,935	-	-0,6
605	10,000	9,935	1	-0,6
601	10,000	9,856	2	-1,4
587	10,000	9,626	4	-3,7
568	10,000	9,315	8	-6,8
555	10,000	9,102	15	-8,9

* Valor promedio de seis determinaciones

Como se observa cuando han transcurrido cuatro dias desde la preparación de la disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ el error que se produce es de 3,70%, y llega a ser del 8,9% transcurridas dos semanas desde su elaboración. Podemos atribuir este hecho a la formación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en la solución generante, lo cual provocaría la precipitación inmediata del correspondiente ferrocianuro de uranio, por un método no electrolítico, y que conllevará a la obtención de errores sistemáticos por defecto.

El problema planteado en estos términos se resuelve por la adicción a la disolución a electrolizar del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ como producto sólido, ya que una de las

ventajas características del método coulombimétrico que se propone es que no es necesaria la valoración del reactivo generante, sino simplemente asegurar su exceso con respecto al catión a determinar.

Otro factor experimental a tener en cuenta es la magnitud de la intensidad de trabajo impuesta, en su relación con el punto de equivalencia encontrado.

En la Tabla LXII hemos esquematizado los resultados obtenidos en la valoración de una cantidad fija de U(VI), en función de la intensidad impuesta. Se ha empleado siempre el mismo electrodo, sometido a un tratamiento previo en cada caso al objeto de conseguir una supervicie de la misma naturaleza.

TABLA LXII

<u>Intensidad impuesta(mA)</u>	<u>Tiempo (sg)</u>	<u>mg de U(VI) puestos</u>	<u>mg de U(VI) hallados*</u>	<u>%E</u>
1	3036	10,000	9,958	-0,4
2	1515	10,000	9,938	-0,6
5	605	10,000	9,935	-0,6
10	302	10,000	9,905	-0,9
20	147	10,000	9,643	-3,5

* Valor promedio de cinco determinaciones

Para el intervalo de 1 a 10 mA en la intensidad impuesta, los resultados obtenidos concuerdan entre sí, siendo mínimos los porcentajes de error.

Sin embargo se comprueba como la aplicación de elevadas intensidades al electrodo de trabajo, produce resultados más bajos que los teóricamente previstos.

Este fenómeno podría explicarse en función de la imprecisión de la medida del tiempo de equivalencia, ya que la caída de potencial en la correspondiente curva potenciométrica, se produce prácticamente desde el inicio de la valoración, ya que ésta carece de rama horizontal en el primer tramo de la misma.

Otro factor a tener en cuenta en la explicación del error cometido es el elevado aumento que se produce en el gradiente de concentración del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, y con él una elevada velocidad de formación del correspondiente ferrocianuro de uranio, cuya precipitación posiblemente resulta defectuosa por la tendencia de los ferrocianuros insolubles a formar micelas y precipitados de evolución lenta, con lo que el tiempo de equivalencia obtenido sería inferior al teóricamente esperado.

Así pues es recomendable el uso de moderadas intensidades de trabajo en la valoración coulombimétrica del ión U(VI) , así como de disoluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ de muy reciente preparación ó lo que nos parece más adecuado es la adicción del reactivo en estado sólido.

El tiempo necesario para la valoración coulombimétrica de unos 5 mg de uranio no suele ser superior a los cuarenta minutos, incluyendo la preparación de la solución correspondiente.

III.21.3. Valoración culombimétrica del ión Zr(IV).-

III.21.3.1. Modo Operatorio.-

La valoración del ión Zr(IV) mediante culombimetría indirecta, se ha realizado con un montaje experimental análogo al descrito en III.18.1 para la valoración del U(VI), por lo que no vamos a hacer aquí mención especial de los diversos instrumentos utilizados.

Es de particular importancia el tratamiento a que debe someterse al macroelectrodo de trabajo y al microelectrodo indicador con objeto de conseguir una buena reproducibilidad en los resultados obtenidos.

Antes de procederse a cada valoración ambos electrodos eran introducidos en una disolución de NaOH 1M, y posteriormente en otra de HCl 6N a ebullición durante algunos minutos. Después de lavar con abundante agua destilada están en condiciones de ser empleados en la valoración del ión Zr(IV) problema.

La detección del punto final se ha llevado a cabo mediante una potenciometría a intensidad nula, empleando para ello un microelectrodo indicador de platino y otro de calomelanos saturado de ClK como referencia.

En la elección de este método para la detección del punto final han influido no solo la manipulación extremadamente sencilla de su montaje, sino el hecho de ser lo suficientemente sensible para poder determinar masas de circonio del orden de las décimas de miligramo. Una masa de 0,8 mg de Zr(IV) en nuestras condiciones de trabajo, produce un salto de potencial en

el punto de equivalencia de 40 mV, lo que permite una determinación precisa del mismo. Otra característica de este método de detección es la posibilidad de valorar masas de Zr(IV) superiores a los 20 mg sin que las curvas potenciométricas correspondientes sufran variaciones en su hábito característico, como consecuencia de la adherencia al electrodo indicador del ferrocianuro de circonio correspondiente, como se recoge en las figuras 79 y 80.

La disolución que contiene la masa de Zr(IV) problema, está siempre constituida por:

5 ml de NO_3K 1M
 2,5 ml de NO_3H 2N
 10 ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,5M
 X ml de $(\text{NO}_3)_4\text{Zr}$
 H_2O csp 50 ml

donde X representa los mililitros de $(\text{NO}_3)_4\text{Zr}$ 10^{-3} o 10^{-4} M añadidos en cada caso a fin de obtener la masa de Zr(IV) deseada.

El rango de concentraciones ensayados ha oscilado entre los 0,02 y 0,50 mg de Zr(IV)/ml, con intensidades de trabajo entre 0,5 y 10 mA, con objeto de no prolongar innecesariamente la valoración.

Para el cálculo de la masa de circonio encontrada en cada experiencia, hemos seguido un razonamiento idéntico al expuesto anteriormente para el U(VI), según el cual:

$$\text{gr de } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{ producidos} = Q \times 0,00219$$

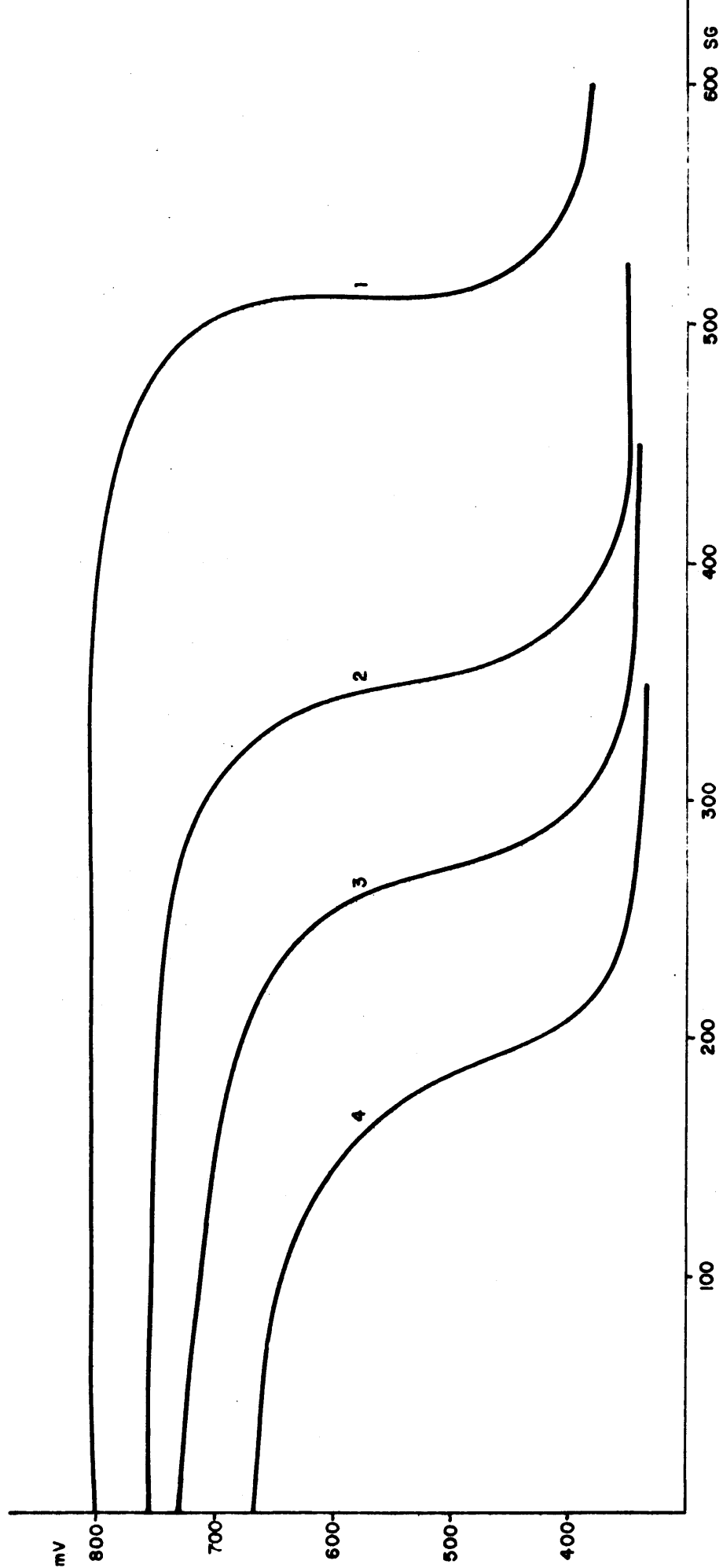


FIG.7.9-CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE Zr(IV)

Zr(IV) DETERMINADO EN 50 ml: 1-15,0 mg; 2-10,0 mg; 3-7,5 mg

4- 5,0 mg

INTENSIDAD IMPUESTA 10 mA

La estequiometría del compuesto formado, con una relación $\text{Zr}^{4+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 3$, nos lleva a una expresión final de:

$$\text{mg de Zr(IV) encontrados} = 2,83 \times I \times t$$

donde basta sustituir la intensidad de trabajo a la que se ha producido la electrogeneración del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, I , así como el tiempo de equivalencia determinado de la correspondiente curva de valoración potenciométrica, t , para obtener directamente la masa de circonio presente en la solución problema.

La exactitud de las medidas individuales, dentro del margen de concentraciones estudiadas, se recoge en la siguiente tabla, en la que se expresa el error cometido en cada caso, como porcentaje relativo.

TABLA LXIII

Tiempo (sg)	Intensidad impuesta(mA)	mg de Zr(IV) puestos	mg de Zr(IV) hallados	%E
530	10	15,000	14,999	-0,0
352	10	10,000	9,961	-0,4
263	10	7,500	7,443	-0,7
180	10	5,000	5,094	+1,8
708	2	4,000	4,007	+0,1
528	2	3,000	2,988	-0,4
351	2	2,000	1,986	-0,7
179	2	1,000	1,013	+1,3

Como se observa los errores cometidos pueden incluirse en el intervalo de $\pm 1,8\%$, lo que nos indica la buena aplicabilidad del método en el intervalo propuesto.

III.21.-3.2.- Discusión de los resultados.-

Los resultados obtenidos en cada caso para unas cantidades de Zr(IV) que consideraremos representativas dentro del intervalo estudiado, se recogen en las siguientes tablas:

TABLA LXIV

Intensidad de trabajo 7,5 mA

Tiempo (sg)	mg de Zr(IV) puestos	mg de Zr(IV) hallados	d
1178	25,0000	25,003	+ 0,003
1174	25,000	24,705	- 0,295
1166	25,000	24,748	- 0,252
1180	25,000	25,045	+ 0,045
1182	25,000	25,087	+ 0,087
1186	25,000	25,172	+ 0,172

Se obtiene un valor promedio de Zr(IV) encontrado de 24,960 mg, con una desviación standard de 0,189, lo cual nos confirma que ninguno de los valores obtenidos debe ser rechazado según el criterio habitualmente establecido de no aceptar valores cuya diferencia con el verdadero sobrepasa $\pm 2,5$ S.

La desviación standard relativa es de 0,76%,

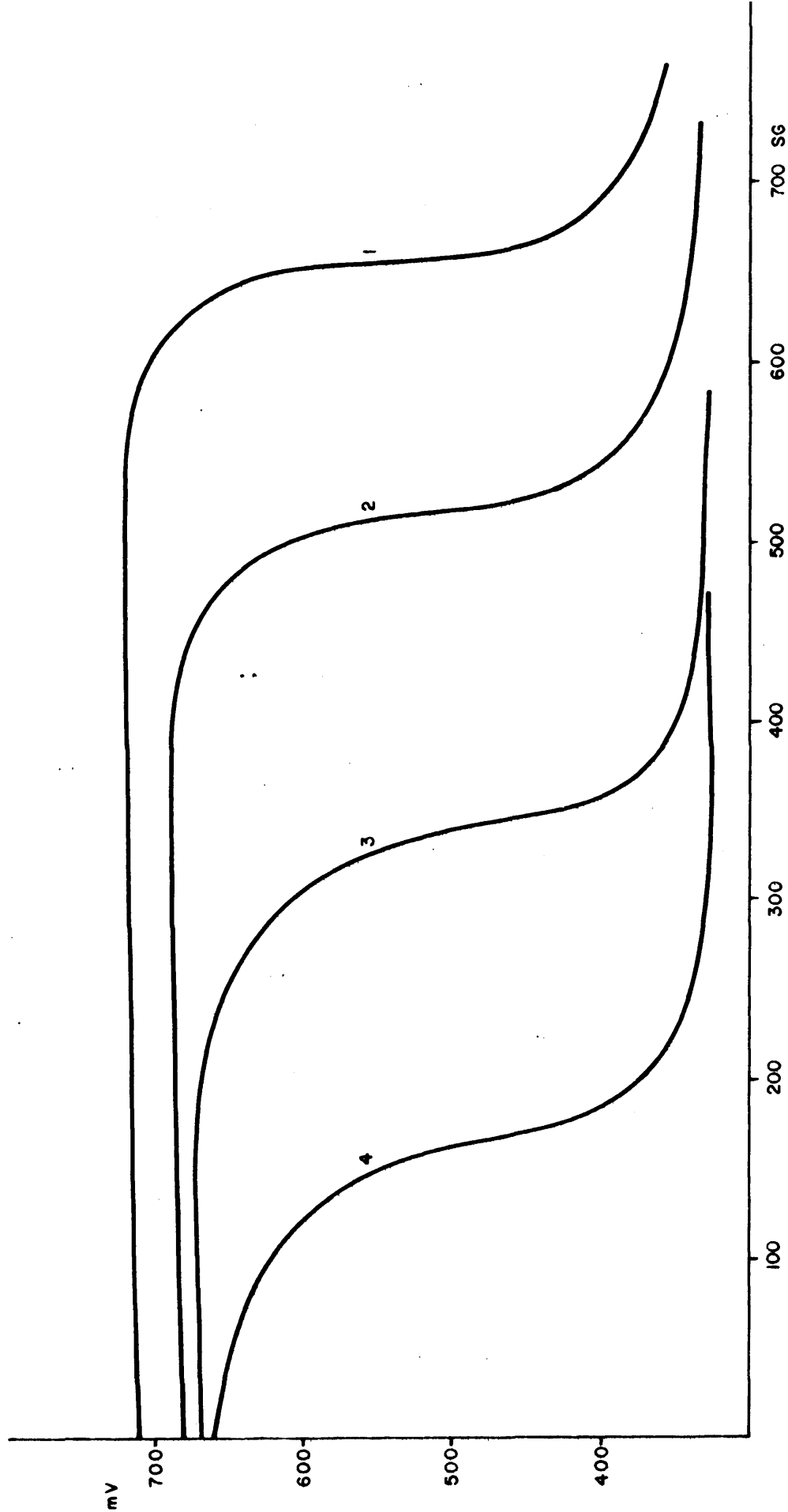


FIG. 80-CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE Zr(IV)

Zr(IV) DETERMINADO EN 50 ml: 1-4,0 mg; 2-3,0 mg; 3-2,0 mg

4-1,0 mg

INTENSIDAD IMPUESTA 2 mA

que nos indica la precisión con que la determinación de estas cantidades de Zr(IV) pueden llevarse a efecto.

TABLA LXV

Intensidad de trabajo 5 mA

Tiempo (sg)	mg de Zr(IV) puestos	mg de Zr(IV) hallados	d
700	10,000	9,905	- 0,095
702	10,000	9,933	- 0,067
715	10,000	10,117	+ 0,117
706	10,000	10,018	+ 0,018
704	10,000	9,961	- 0,039
705	10,000	9,975	- 0,025

El valor promedio encontrado es de 9,984 mg de Zr(IV), con una desviación standard de 0,075, que supone un porcentaje relativo del 0,75 %.

TABLA LXVI

Intensidad de trabajo 2,5 mA

Tiempo (sg)	mg de Zr(IV) puestos	mg de Zr(IV) hallados	d
709	5,000	5,016	+ 0,016
706	5,000	4,994	- 0,006
700	5,000	4,952	- 0,048
695	5,000	4,917	- 0,083
711	5,000	5,030	+ 0,030
714	5,000	5,051	+ 0,051

El valor promedio encontrado ha sido de 4,993 mg de Zr(IV) con una desviación standard relativa del 1,0%.

TABLA LXVII

Intensidad de trabajo 0,5 mA

<u>Tiempo</u> <u>(sq)</u>	<u>mg de Zr(IV)</u> <u>puestos</u>	<u>mg de Zr(IV)</u> <u>hallados</u>	<u>d</u>
686	1,000	0,970	- 0,030
700	1,000	0,990	- 0,010
696	1,000	0,984	- 0,016
690	1,000	0,976	- 0,024
707	1,000	1,000	-
702	1,000	0,993	- 0,007

El valor medio encontrado para la columna de mg de Zr(IV) hallados ha sido de 0,985, observándose como prácticamente todos los valores encontrados son inferiores al puesto en la disolución. La desviación standard relativa es del 1,12 %.

Análogos resultados se han conseguido en la determinación de 0,8 mg de Zr(IV), que podemos considerar como la mínima cantidad de catión capaz de ser valorada mediante culombimetría indirecta, con una desviación standard relativa inferior al 10%

La imprecisión en la medida no es consecuencia del método culombimétrico en sí mismo, si no que es la limitación en la detección del punto final mediante el método potenciométrico lo que condiciona el resultado final.

El intervalo de tiempo entre dos medidas sucesivas de potencial, es función de la masa de circonio a determinar, si bien para una valoración tipo de 5 mg, el potencial se medía cada veinte segundos, dejando posteriormente estabilizarse la aguja del milivoltímetro an tes de anotar el potencial correspondiente.

La estabilización del potencial es lenta en las proximidades del punto de equivalencia, si bien la exactitud del resultado final depende en gran manera de la correcta medida de dicho potencial.

Cuando la masa de circonio problema es inferior a los 2 mg, es recomendable la aplicación del método de la segunda derivada a la curva potenciométrica correspondiente, para la determinación precisa del punto de equivalencia.

Se ha estudiado así mismo la influencia que tiene, la vejez de la disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ empleado como reactivo generante, sobre los resultados encontrados.

Para ello se preparó una disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,5M que se almacenó en frasco topacio, añadiendo CO_3Na_2 como estabilizador. Periódicamente se tomaban 5 ml de dicha solución que convenientemente tamponados, junto con el electrolito fondo eran empleados en la valoración de 10,000 mg de Zr(IV).

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla, en la que se expresan así mismo los errores cometidos respecto al valor encontrado el primer día.

TABLA LXVIII

Tiempo (sg)	mg de Zr(IV) puestos	mg de Zr(IV) hallados	Edad de la disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (días)	%E
706	10,000	9,989	-	- 0,1
704	10,000	9,961	1	- 0,3
697	10,000	9,862	2	- 1,2
684	10,000	9,678	4	- 3,1
660	10,000	9,339	8	- 6,5
632	10,000	8,942	15	-10,4

Se observa como ya a partir del primer día de preparación del reactivo generante, se obtienen valores más bajos que los correspondientes obtenidos con la solución recientemente preparada.

Podría explicarse este fenómeno teniendo en cuenta la reducción fotoquímica que sufre el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ por lo que al poner en contacto esta solución con un catión capaz de formar un ferrocianuro insoluble como es el de Zr(IV), se produce la precipitación parcial de éste, obteniéndose por lo tanto un tiempo de equivalencia inferior al teóricamente necesitado para obtener la precipitación por vía electroquímica de todo el circonio presente en la disolución.

La adicción del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ como producto sólido evita este problema, teniendo en cuenta además que no es necesario añadir una concentración del mismo perfectamente definida, sino simplemente asegurar un exceso de dicho ión generante con respecto al Zr(IV) a determinar.

A partir de estos resultados es más seguro proponer el siguiente esquema en la preparación de la solución de trabajo, que va a someterse a electrolisis.

5 ml de NO_3K 1M
 2,5ml de NO_3M 2N
 $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ p.s.p. 0,2 M
 X ml de $(\text{NO}_3)_4 \text{Zr}$
 H_2O c.s.p. 50 ml

(p.s.p.: peso suficiente para)

Otro factor experimental a tener en cuenta es la intensidad de trabajo impuesta, ya que si de una parte conviene que ésta sea elevada, con objeto de no prolongar innecesariamente la valoración, la aplicación de muy elevadas intensidades de trabajo puede producir errores en el resultado final.

En la siguiente tabla hemos recogido la influencia de la intensidad de trabajo en la valoración de 10,000 mg de $\text{Zr}(\text{IV})$, tabulando en cada caso el error relativo cometido.

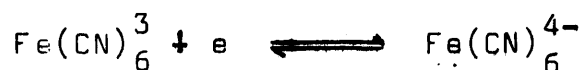
TABLA LXIX

Intensidad impuesta (mA)	Tiempo (sg)	mg de $\text{Zr}(\text{IV})$ puestos *	mg de $\text{Zr}(\text{IV})$ hallados	%E
1	3532	10,000	9,995	-0,5
2,5	1415	10,000	10,011	+0,1
5	708	10,000	10,018	+0,1
7,5	469	10,000	9,954	-0,5
10	350	10,000	9,905	-0,9
20	170	10,000	9,622	-3,7

* Valor promedio de cinco determinaciones.

A la vista de los resultados obtenidos se puede deducir que la aplicación de elevadas densidades de corriente, producen errores sistemáticos por defecto en la cantidad de Zr(IV) encontrado.

Podría pensarse que el rendimiento de la corriente no fuera del 100% como causa inmediata para dicho error, si bien en la bibliografía se recoge que la reacción:



tiene un rendimiento cuantitativo en ambos sentidos con un electrodo de platino (135), por lo que es más lógico atribuir el error que se comete a la elevada concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que se produce en las proximidades del electrodo de trabajo, que unido a la evolución lenta - del precipitado de ferrocianuro de circonio, hace que - el tiempo de equivalencia se determine con adelanto sobre el teóricamente previsto, cometiéndose errores por defecto.

III. 21.4.- Valoración Culombimétrica del ión Th(IV)

III.21.4.1.- Modo Operatorio.-

En la determinación del Th(IV) mediante culombimetría indirecta, se ha utilizado el montaje experimental ya descrito en III.18.1, con un galvanóstato que mantiene constante la elevada intensidad impuesta al macroelectrodo de platino, que es el encargado de generar "in situ" el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, que precipita cuantitativamente al Th(IV) presente.

Dicha valoración precipitométrica se sigue mediante una potenciometría a intensidad nula.

La solución de trabajo se ha preparado en cada caso según el siguiente esquema:

5 ml de NO_3K 1M
2,5 ml de NO_3H 2N
10 ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,5M
X ml de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$
 H_2O c.s.p. 50 ml

donde X representa los ml de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ 10^{-3} ó 10^{-4} M que se añaden para conseguir la masa de Th(IV) deseada.

La concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ es suficiente para asegurar su exceso, respecto a la de Th(IV) en el intervalo determinado de 1 a 15 mg en 50 ml.

Las curvas potenciométricas correspondientes se recogen en las Figuras 81 y 82 que nos ilustran sobre la exactitud del método que se propone, con el que es posible determinar hasta un miligramo de Th(IV), que

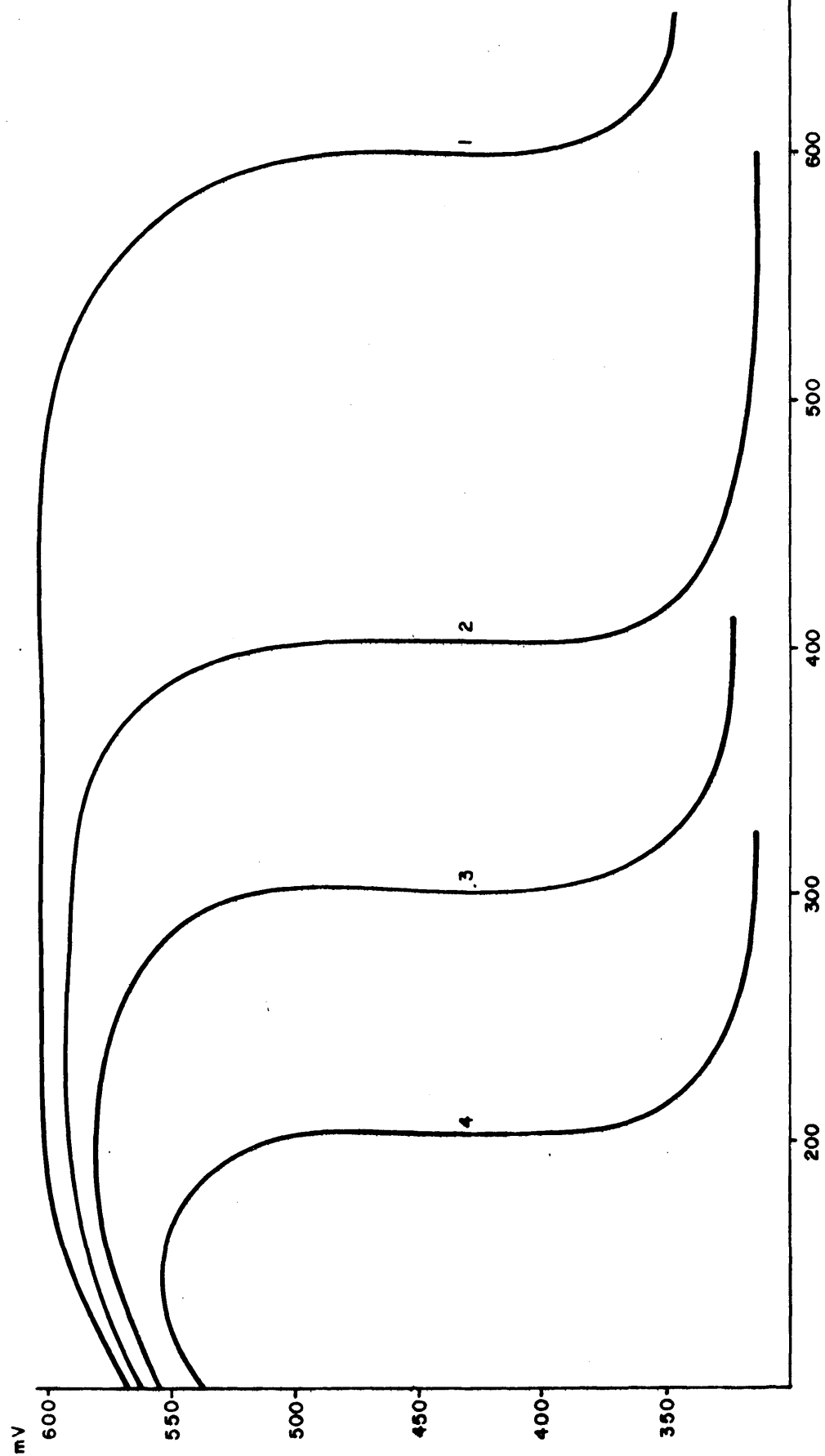


FIG. 81-CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE Th(IV)

Th(IV) DETERMINADO EN 50 ml: 1 - 15,0 mg; 2 - 10,0 mg; 3 - 7,5 mg

4 - 5,0 mg

INTENSIDAD IMPUESTA 10 mA

puede considerarse como su límite de determinación, si bien la solución de trabajo ha de ser utilizada a temperaturas superiores a la ambiental.

Este tipo de valoraciones exige el empleo de células de electrolisis de doble pared, entre las cuales circula agua convenientemente termostatzada a 55°C

Una vez concluida cada valoración, el electrodo de trabajo se introducía en una solución saturada y caliente de CO_3Na_2 durante unos momentos para después tratarlo con ácido clorhídrico concentrado y caliente. El electrodo adquiere así una superficie de naturaleza homogénea que hace que los resultados obtenidos sean reproducibles.

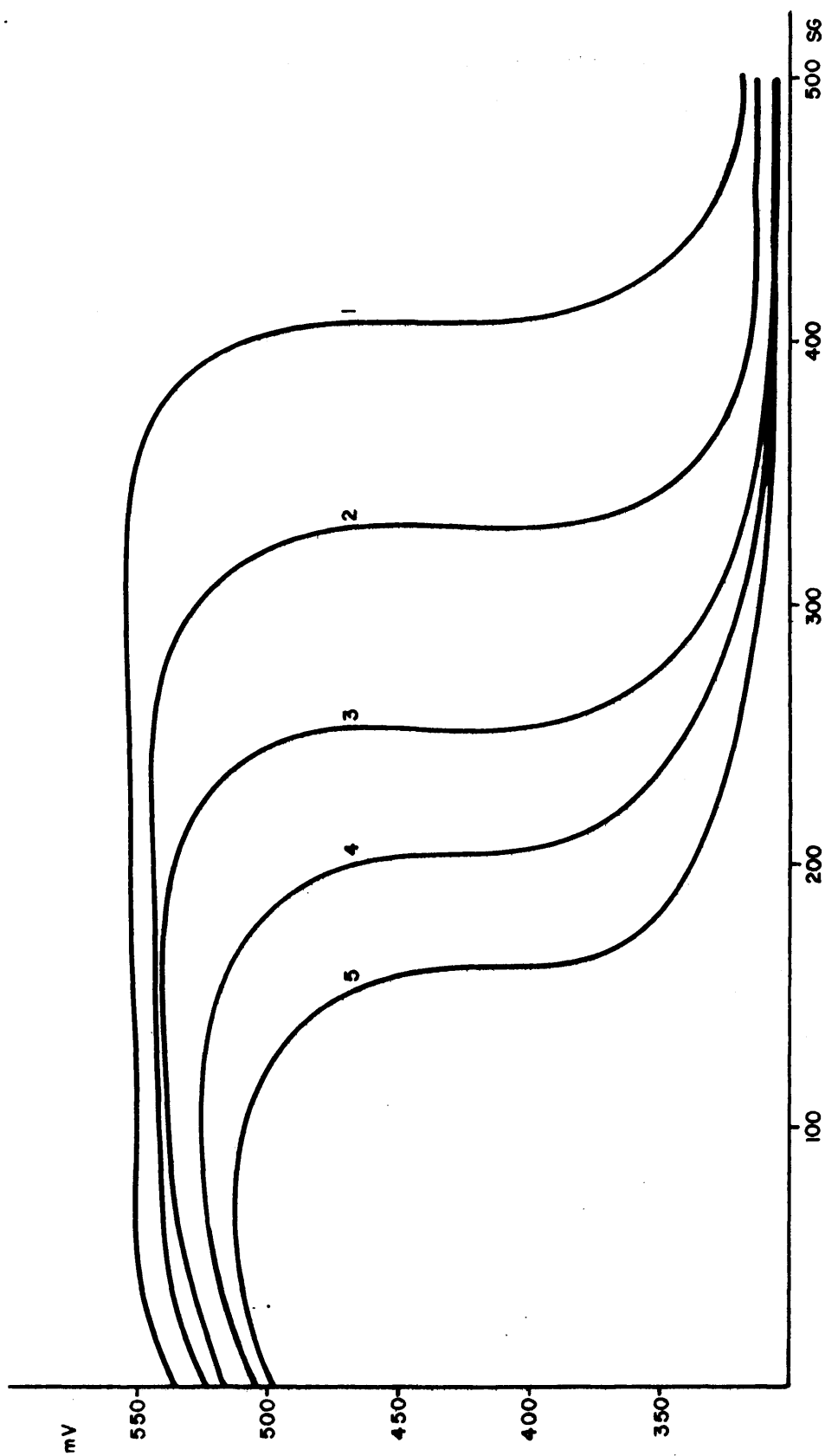


FIG. 82-CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE Th(IV)

Th(IV) DETERMINADO EN 50 ml : 1- 3,0 mg ; 2- 2,5 mg ; 3- 2,0 mg

4- 1,5 mg ; 5- 1,25mg

INTENSIDAD IMPUESTA 3 mA

III.21.4.2.- Discusión de los resultados.-

Basándose en la estequiometría anteriormente expuesta para el ferrocianuro de torio, con una relación $\text{Th}^{4+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 1$ se han realizado los cálculos pertinentes que relaciona el tiempo de equivalencia obtenido en cada valoración con la cantidades de $\text{Th}(\text{IV})$ presente en la solución problema.

En efecto, dado que según Faraday 96493 C producen la formación de un equivalente de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, esto es 211,84 gr, la cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generada en cada caso vendrá dada por:

$$\text{gr de } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{ generados} = I \times t \times 0,00219$$

Según la estequiometría definida, los gramos de $\text{Th}(\text{IV})$ encontrados a partir de los datos experimentales serán:

$$\text{gr de } \text{Th}(\text{IV}) \text{ encontrados} = \frac{232,038 \times I \times t \times 0,00219}{211,84}$$

siendo 232,038 el peso atómico del Th.

En resumen y para el orden de magnitud habitualmente determinado.

$$\text{mg de } \text{Th}(\text{IV}) = 2,40 \times I \times t$$

en cuya expresión basta sustituir el tiempo de equivalencia obtenido en cada caso (sg), según la intensidad de trabajo impuesta (I), para obtener los mg de $\text{Th}(\text{IV})$.

En las Figuras 81 y 82 se representan las curvas potenciométricas obtenidas en la valoración de 1,5 a 15 mg, obteniéndose, en todos ellos, hábitos análogos.

Iniciado el paso de corriente se produce la precipitación del ferrocianuro de torio, midiéndose una elevada diferencia de potencial que se mantiene prácticamente constante. En las proximidades del punto de equivalencia se produce un brusco descenso en la diferencia de potencial medido, con un valor promedio de 250 mV, para volver a adoptar un valor casi constante sobrepasado el punto final, y que correspondería a la medida del potencial de equilibrio del sistema $\text{FeC(N)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$.

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla donde puede apreciarse cómo la exactitud del método es semejante en todo el intervalo estudiado

TABLA LXX

Tiempo (sg)	Intensidad impuesta(mA)	mg de Th(IV) puestos	mg de Th(IV) hallados	%E
624	10	15,000	14,976	- 0,1
419	10	10,000	10,056	+ 0,5
315	10	7,500	7,560	+ 0,8
209	10	5,000	5,016	+ 0,3
419	3	3,000	3,016	+ 0,5
348	3	2,500(*)	2,505	+ 0,2
206	3	1,500(*)	1,483	- 1,1
171	3	1,250(*)	1,231	- 1,5

(*) Valoración realizada a 55 °C.

El porcentaje de error relativo no supera al 1,5% para el conjunto de determinaciones independientes, realizadas para cada masa de torio.

Se ha llevado a cabo el estudio de la precisión del método, para unas concentraciones que consideramos representativas dentro del intervalo estudiado, y que nos confirma la reproducibilidad conseguida en el método, mediante el tratamiento químico a que sistemáticamente ha sido sometido el macroelectrodo de trabajo.

TRABAJO LXXI

Intensidad de trabajo 5 mA

Tiempo (sg)	mg de Th(IV) puestos	mg de Th(IV) hallados	d
415	5,000	4,980	- 0,020
418	5,000	5,016	+ 0,016
413	5,000	4,956	- 0,044
416	5,000	4,992	- 0,008
420	5,000	5,040	+ 0,040
416	5,000	4,992	- 0,008

Las seis muestras determinadas, nos dan un valor promedio de 4,992 mg con una desviación standard relativa del 0,6%. Ninguno de los valores obtenidos debe ser rechazado según el criterio adaptado de la diferencia superior a 2,5 s.

TABLA LXXII

Intensidad de trabajo 2,5 mA

Tiempo (sg)	mg de Th(IV) puestos	mg de Th(IV) hallados	d
415	2,500	2,490	- 0,010
413	2,500	2,478	- 0,022
418	2,500	2,508	+ 0,008
420	2,500	2,520	+ 0,080
421	2,500	2,526	+ 0,026
415	2,500	2,490	- 0,010

Con un valor promedio encontrado de 2,502 mg, que supone un error relativo del 0,1% con una desviación standard relativa del 0,76%. Se observa como la precisión de las medidas va disminuyendo con la masa de Th(IV) determinada, si bien los resultados siguen siendo exactos

TABLA LXXII

Intensidad de trabajo 1 mA

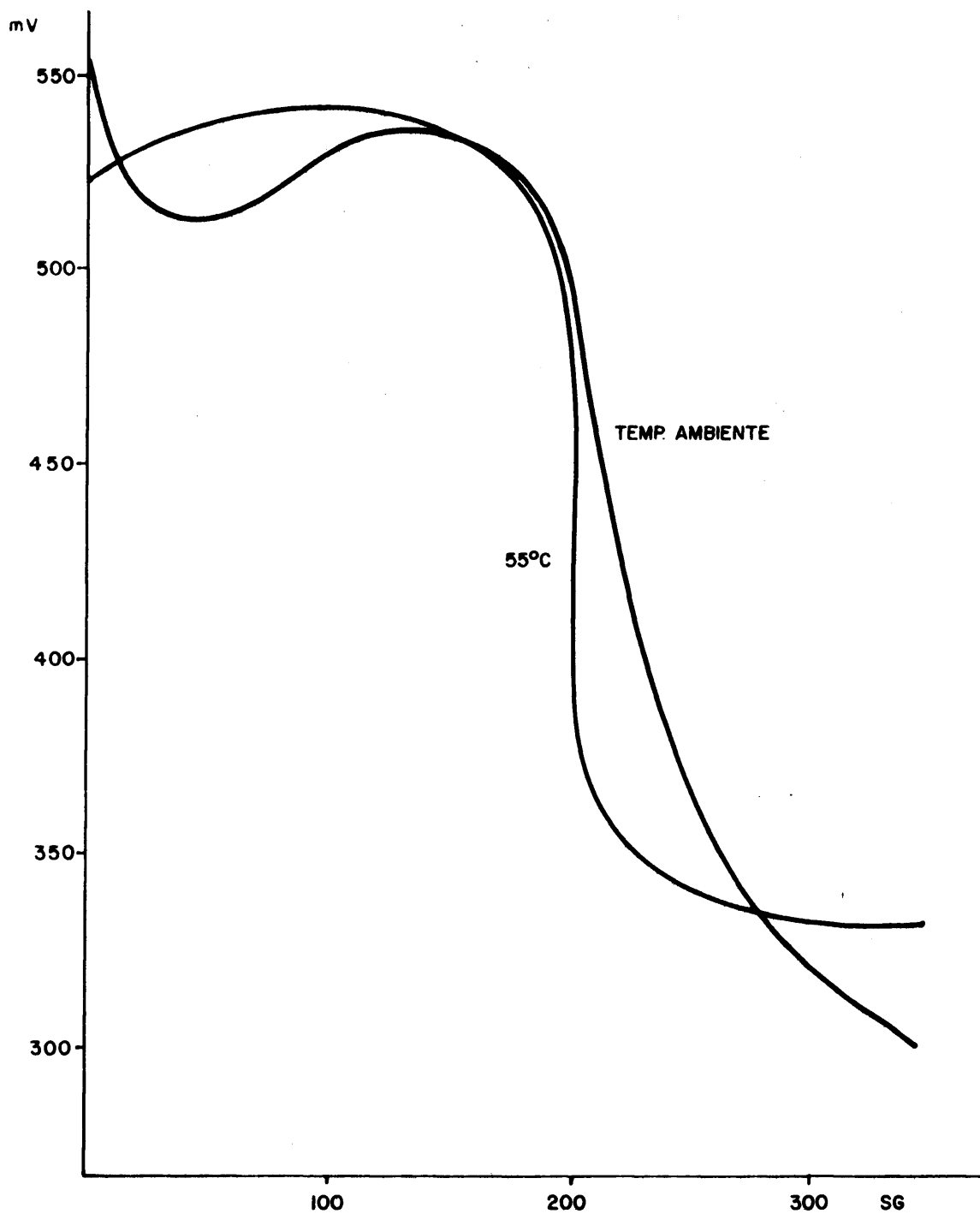
Tiempo (sg)	mg de Th(IV) puestos	mg de Th(IV) hallados	d
622	1,500	1,492	- 0,008
614	1,500	1,473	- 0,027
620	1,500	1,488	- 0,012
634	1,500	1,521	+ 0,021
630	1,500	1,512	+ 0,012
618	1,500	1,483	- 0,017

El valor medio para el torio encontrado es de 1,494 mg, lo que supone un error relativo del 0,4%, con una desviación standard relativa del 1,2%.

Cuando la masa de torio a determinar es inferior a los 3,00 mg la valoración debe hacerse a una temperatura de 55°C, ya que de otra manera la curva de valoración obtenida presenta una forma anómala, Fig. 83, con una caída de potencial apenas iniciada la valoración de unos 50 mV para luego estabilizarse en una pequeña meseta y descender posteriormente con una pendiente suave, que dificulta extraordinariamente la localización del punto de equivalencia. Al aumentar la temperatura de trabajo, el hábito obtenido vuelve a ser el clásico, con una determinación muy precisa del punto de equivalencia.

Puede interpretarse esta caída inicial en la diferencia de potencial medido, si se considera que al no alcanzarse el producto de solubilidad correspondiente para la formación del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$, el ión hexacianoferrato(II) generado queda "libre", por lo que el potencial - inicialmente determinado, correspondería al de equilibrio del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Al progresar la valoración y alcanzarse la concentración necesaria para llegar al producto de solubilidad, la diferencia de potencial medida aumenta como consecuencia de la aparición del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{H}_2\text{O}$ midiéndose en consecuencia un potencial mixto, con lo que el hábito obtenido concuerda con el teóricamente previsto.

Al aumentar la temperatura en la que la formación del $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$ tiene lugar, aumenta su pPs con lo que la precipitación del torio se consigue desde el primer momento.



**FIG. 83 - CURVAS DE VALORACION CULOMBIMETRICAS DE Th(IV)
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA**

Th(IV) DETERMINADO 1,5mg/50ml
INTENSIDAD IMPUESTA 3mA

Es necesario hacer constar, que el periodo total que se empleen en este tipo de valoraciones no debe exceder de los 15 minutos, por la tendencia de la solución a descomponerse debido a la acción en caliente del ácido nítrico sobre el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, con formación de ácido cianhídrico y formación de color o precipitado de azul de Prusia, originado por el ión ferrocianuro como producto de reducción del ferricianuro, con el ión férrico también liberado. Todo esto produce la aparición de puntos de equivalencia totalmente erróneos.

La influencia del tiempo transcurrido desde la preparación de la solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, empleada en la generación del reactivo precipitante, tiene una importancia análoga a la ya descrita para el U(VI) y el Zr(IV). En efecto a medida que la solución envejece, los resultados obtenidos van siendo paulatinamente más bajos que los obtenidos en el momento de su preparación. La siguiente tabla resume los resultados alcanzados en un periodo de tiempo de 16 días.

TABLA LXXIV

Intensidad de trabajo 5 mA

Tiempo (sg)	mg de Th(IV) puestos	mg de Th(IV) hallados *	Edad de la solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (dias)	%E
416	5,000	4,992	-	- 0,6
412	5,000	4,944	2	- 0,9
398	5,000	4,776	4	- 4,3
378	5,000	4,536	8	- 9,1
368	5,000	4,416	16	- 11,5

* Valor promedio de cinco determinaciones.

La necesidad de emplear disoluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ de muy reciente preparación es para el caso del Th(IV) todavía mayor que para los demás cationes estudiados, de ahí que de una manera sistemática el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ se añada siempre como reactivo sólido en el momento de su utilización, pesando en granatario la cantidad necesaria para asegurar su exceso con respecto al Th(IV) a determinar.

Al igual que hicimos para el U(VI) y el Zr(IV) hemos estudiado la influencia de la densidad de corriente de trabajo en el punto de equivalencia, partiendo de la base generalmente aceptada, que el rendimiento de la corriente en la generación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es del 100%.

En la siguiente tabla exponemos los resultados conseguidos en la valoración de 5 mg de Th(IV), empleando siempre las mismas condiciones operatorias y variando la intensidad de trabajo impuesta.

TABLA LXXV

<u>Intensidad impuesta(mA)</u>	<u>Tiempo (sg)</u>	<u>mg de Th(IV) puestos</u>	<u>mg de Th(IV) hallados *</u>	<u>%E</u>
1	2082	5,000	4,996	- 0,0
2,5	836	5,000	5,016	+ 0,3
5	417	5,000	5,004	+ 0,0
7,5	277	5,000	4,986	- 0,0
10	205	5,000	4,920	- 1,6
20	102	5,000	4,896	- 2,0

* Valor promedio de cinco determinaciones.

Se observa en este caso, cómo la intensidad de trabajo impuesta tiene una repercusión menor que en el caso del U(VI) y del Zr(IV), puesto que el máximo error que se consigue es del 2,0%, Podría atribuirse el error cometido a la imprecisión en la determinación del punto de equivalencia, ya que la curva de valoración que se obtiene, presenta una caída de potencial prácticamente constante desde el inicio de la misma, lo cual dificulta la determinación del punto final, sin embargo este error debería ser aleatorio, mientras que aquí se produce siempre en el mismo sentido.

Es más lógico explicar este error en función de la lenta evolución de los ferrocianuros insolubles, como ya hicimos anteriormente, si bien en este caso la extrema sencillez en la estequiometría del producto formado, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$, sin que intervenga ningún otro catión en su composición, justificaría su más rápida evolución, con lo que la intensidad impuesta no afecta prácticamente la exactitud en la determinación del Th(IV).

III.22.- DETERMINACION POR VOLTAMPEROMETRIA LINEAL DE
REDISOLUCION ANODICA DE LOS FERROCIANUROS DE
U(VI), Zr(IV) Y Th(IV).

III.22.1.- Montaje Experimental

La determinación de los cationes ensayados por redisolución anódica de sus ferrocianuros insolubles, se ha realizado con un Electroscan 30 de la casa Beckman, mediante un montaje potenciométrico clásico de tres electrodos.

A partir de las curvas intensidad-potencial, se ha deducido para cada caso el potencial de trabajo, esto es, aquel potencial al que se produce la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia del catión a determinar. Posteriormente se han estudiado las condiciones idóneas de redisolución de los distintos depósitos formados, en función de los diferentes parámetros experimentales, que pueden tener alguna influencia en la determinación voltamperométrica de los diferentes depósitos adheridos al electrodo de trabajo.

En nuestro caso, dicho electrodo estaba constituido por un hilo de platino de 1 cm de largo y 0,5 mm de diámetro, convenientemente embutido en una varilla - Pyrex, donde hacía contacto con el hilo conductor a través de su soldadura con aleación de Wood. El estado de la superficie de este electrodo, tiene una gran importancia en la exactitud y reproducibilidad de los valores encontrados, por lo que ha sido sistemáticamente tratado antes de iniciarse cada electrolisis, según el procedimiento que particularmente se expondrá en cada caso.

En algunas ocasiones hemos empleado como electrodo de trabajo una placa rectangular de platino de 1 x 0,8 cm, siendo su construcción y tratamiento análogo al descrito anteriormente.

El electrodo auxiliar, está constituido por una espiral de platino convenientemente separada de la solución problema mediante un separador de compartimentos, relleno de un gel de agar-agar y NO_3K (1:6), con NO_3K 0,1M como solución auxiliar.

El electrodo de referencia fué en todos los casos de calomelanos, saturado de ClK .

La solución de trabajo se preparaba según el esquema siguiente:

5 ml de NO_3K 1M
10 ml de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,05M
2 ml de NO_3H 2N
X ml de catión problema
 H_2O csp 50 ml

donde X representa el volumen de la solución patrón del catión a determinar en cada caso, preparada a partir de sus nitratos correspondientes.

La célula de electrolisis fué en todos los casos la Metrohm con un sistema de agitación magnética, mediante los correspondientes agitadores de teflón.

Una vez que el montaje se ha concluido, se impone al electrodo de trabajo el correspondiente potencial de depósito, y con una agitación constante, se inicia la electrodeposición del ferrocianuro insoluble. Una vez finalizado el periodo de electrolisis, se corta la agitación magnética y se procede a dejar en reposo al electrodo de trabajo durante 30 segundos.

Posteriormente se inicia la redisolución, aplicando un barrido de potencial en el sentido de oxidación, registrándose el pico correspondiente. En todos los ca-

sos se procedía a una segunda redisolución, para comprobar si ésta había sido cuantitativa, empleando la línea obtenida, como base para medir las alturas de pico correspondientes.

En el caso de que sea el área el parámetro a determinar en el pico, se procedía a recortar cuidadosamente la superficie comprendida entre el pico y la línea base, para pesarla después en una balanza analítica de precisión.

III.22.2.- Determinación de U(VI) por voltamperometría lineal de redisolución anódica.

III.22.2.1.- Modo Operatorio.-

Se ha procedido al estudio sistemático de cada uno de los factores que pueden influir en la determinación voltamperométrica del uranio por redisolución anódica de su ferrocianuro insoluble. Los resultados obtenidos para cada uno de estos parámetros se exponen a continuación, confrontándolos finalmente en la recta de calibrado y en la valoración estadística de los resultados.

Estudio del Potencial de depósito.-

Con ayuda de las curvas intensidad-potencial correspondientes se puede establecer el potencial óptimo de electrodeposición esto es aquel potencial en que la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ conlleva la formación del ferrocianuro de uranio en forma de una película adherente al electrodo de trabajo.

Del estudio detallado de las mismas, Figura 31 se comprobó que un potencial de + 0,47 V (vs.E.C.S.) era el más apropiado para nuestros propósitos.

Caso de depositar a potenciales más oxidantes, las alturas de pico obtenidas eran sistemáticamente menores, mientras que la aplicación de menores potenciales, provocan alteraciones en la forma del pico anódico obtenido, ya que se produce una gran distorsión en la rama ascendente del pico, que dificulta su calibrado, especialmente para bajas concentraciones en U(VI).

Influencia de la velocidad de barrido del potencial.-

Según se recoge en el correspondiente estudio teórico, la velocidad a la que se realice la redisolución del depósito, tiene repercusión en la correspondiente intensidad de pico obtenida.

Se pretende pues en este apartado, estudiar cuantitativamente dicha influencia, con el propósito de conseguir la velocidad óptima de redisolución.

Para ello se ha depositado durante un periodo constante de 18 minutos, una concentración fija de $U(VI)$, $10^{-3}M$, registrándose las intensidades de pico (μA) en función de la velocidad de barrido impuesta (mV/sg), Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

I_p	15	20	30	46	66	65	58
v_b	5	10	20	50	100	150	200

Dado que la variación de la altura de pico obtenida debe relacionarse teóricamente con la velocidad de barrido según

$$I_p = K v_b^{1/2}$$

Hemos procedido a comprobarlo, representando para ello $\log I_p$ frente a $\log v_b$, según se recoge en la figura 84.

El tramo recto de dicha línea presenta una pendiente de 0,48, y una ordenada en el origen de 0,85. Podemos pues describir dicha línea según.

$$\log I_p = 0,85 + 0,48 \log v_b$$

es decir

$$I_p = 7,17 v_b^{0,48}$$

cuya pendiente practicamente coincide con la teórica.

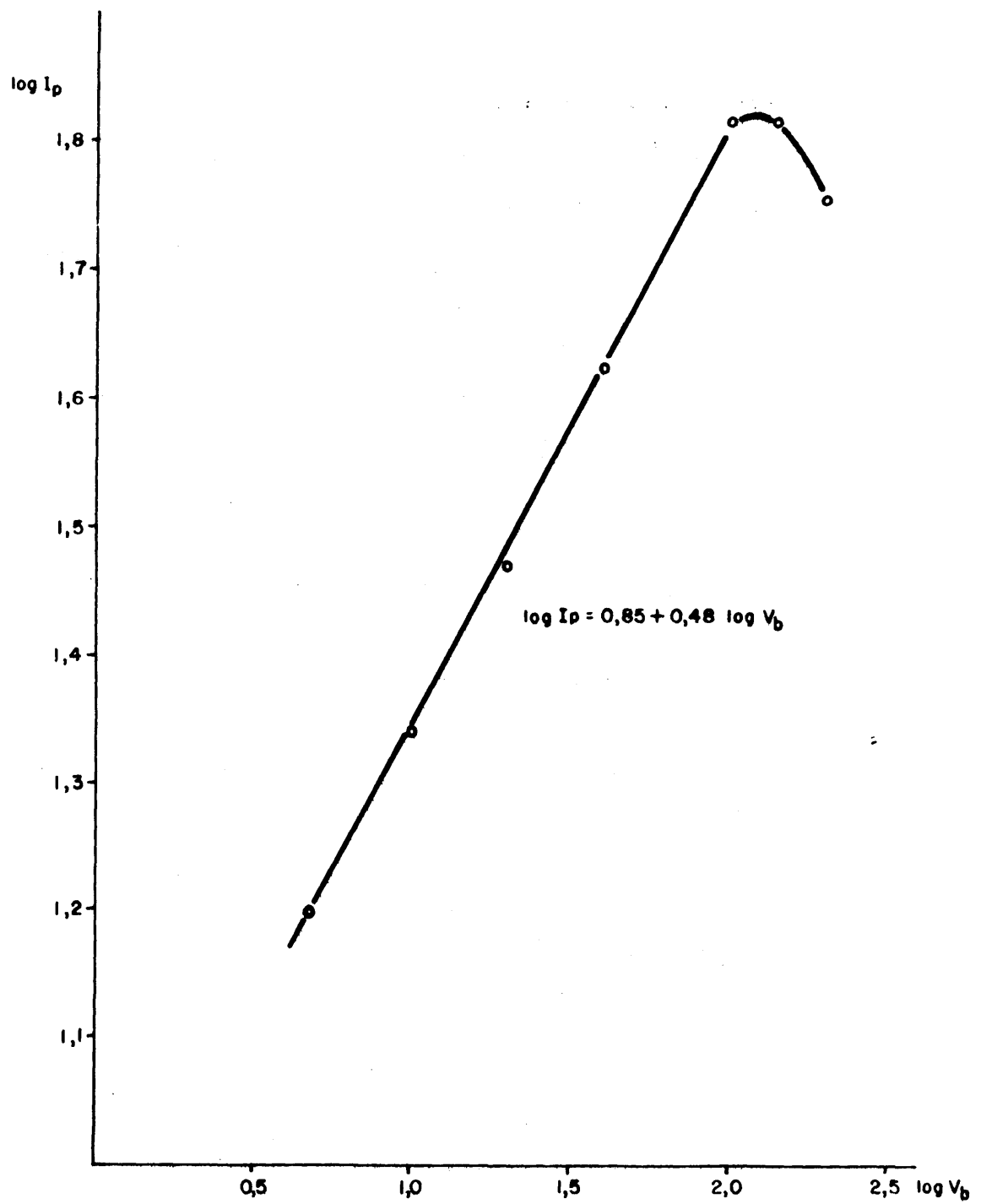


FIG.84-VELOCIDAD OPTIMA DE BARRIDO

Observamos así mismo, como para velocidades superiores a 100 mV/s (6 V/min) se produce una disminución en la altura de pico encontrado.

Se podría interpretar este hecho en función de la no cuantitatividad en la redisolución del depósito adherido. En efecto al intentar trazar la línea base, se obtiene un segundo pico, lo cual prueba la existencia de trazas de ferrocianuro de uranio adheridos al electrodo después de una redisolución a elevadas velocidades.

Se considera pues, que 100 mV/s es la velocidad óptima para el barrido de potencial, ya que se consigue la máxima intensidad de pico, y la completa redisolución del producto adherido.

Intensidad de pico en función del periodo de depósito.

Se trata de obtener el período de electrodo-deposición óptimo, a fin de conseguir la mayor reproducibilidad en los resultados experimentales.

Para concentraciones en U(VI) de 1×10^{-4} a $7,5 \times 10^{-6}$ ión at gr/l, los períodos de preelectrólisis no deben ser superiores a los 30 minutos, ya que el pico - sufre distorsiones en su forma, que dificultan la medida de su altura.

En todos los casos una vez transcurrido el período de preelectrólisis, el electrodo de trabajo debe permanecer durante 30 segundos bajo la tensión de trabajo, sin estar sometido a agitación.

Una vez transcurrido este período de reposo, puede procederse a la redisolución anódica del precipitado adherido.

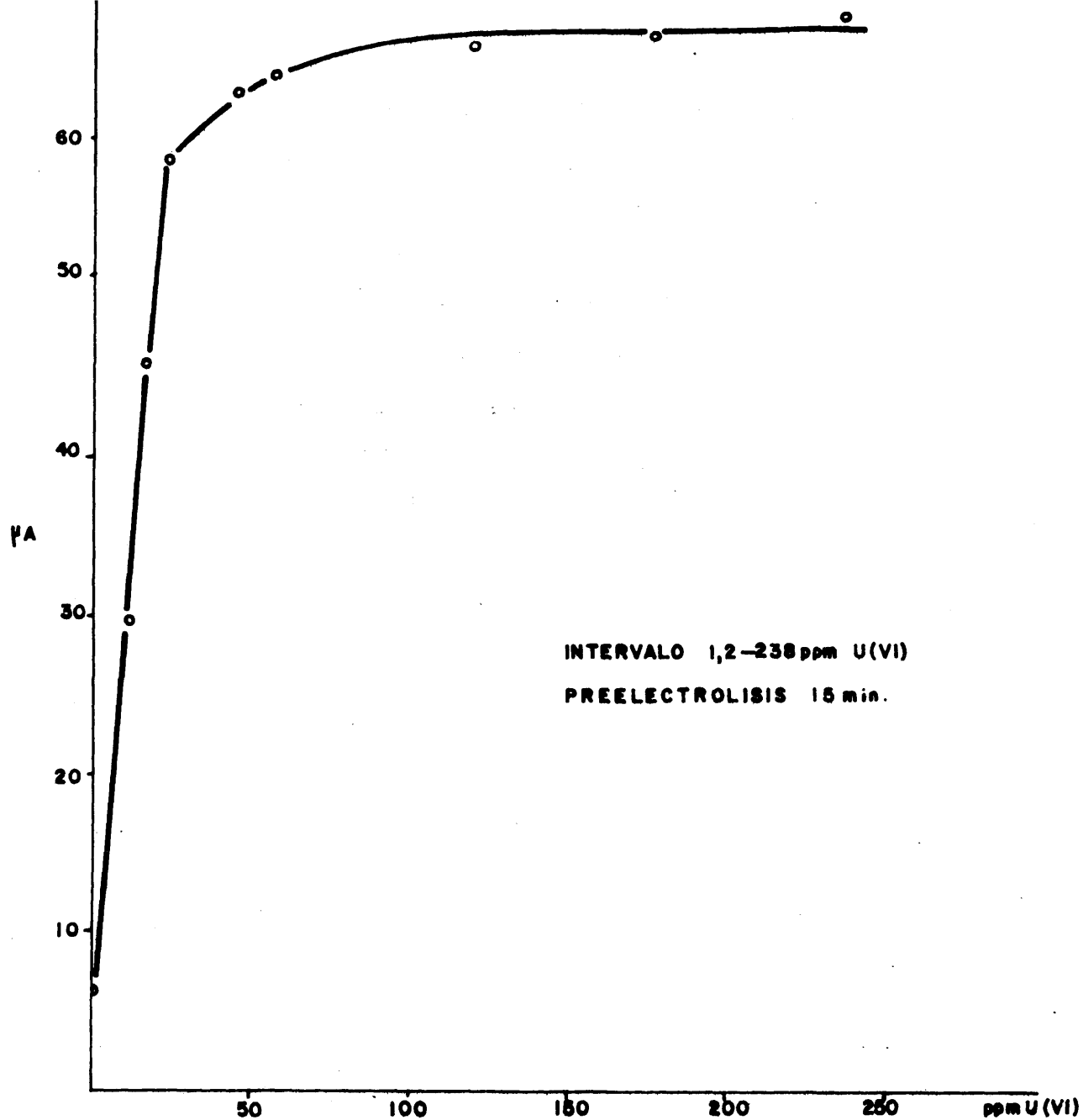


FIG.85- RECTA DE CALIBRADO $I_p = f(C)$

Cuando la concentración del uranio problema, está comprendida en el intervalo 10^{-3} - 10^{-4} M, se obtienen picos fácilmente medibles con un intervalo de 0,5 a 18 minutos. Tiempos superiores de preelectrólisis originan una gran cantidad de depósito adherido, que hace que la redisolución del mismo sea cuantitativa en un solo paso.

Altura de pico en función de la concentración de U(VI).

Se ha procedido en este apartado al estudio de la correlación entre la intensidad de pico obtenida y la concentración de U(VI) que provoca el depósito salino.

Para ello, y en unas condiciones que consideramos óptimas según los apartados anteriores, se ha procedido a depositar durante 15 minutos U(VI) de concentraciones que abarcan el rango de 10^{-3} a 5×10^{-6} ión at gr/l. que correspondería a 1,19-238 ppm U(VI).

El período de reposo fué siempre de 30 segundos, a un potencial de depósito de $\pm 0,47$ V (vs ECS).

La representación de las alturas de pico obtenidas en función de la concentración de U(VI) que las origina, puede verse en la Fig. 85, en la que se aprecian claramente delimitadas dos zonas.

La primera de ellas que abarcaría un intervalo comprendido entre 5×10^{-5} a 10^{-4} ión at gr/l (1,19-23,8 ppm de U(VI)), con una pendiente de $1,25 \mu\text{A/ppm}$ en la que pequeñas variaciones en la concentración problema, se traducen en elevadas diferencias en las intensidades de pico obtenidas, lo cual nos permite la determinación del U(VI) con una gran exactitud y precisión.

La segunda zona que abarcaría de 2×10^{-4} a 10^{-3} ión at gr/l (47,6 a 238 ppm) con una pendiente de 0,01 $\mu\text{A/ppm}$, en las que elevadas variaciones en la concentración problema no producen cambios apreciables, en la intensidad de pico observada. Parece pues en principio, que esta segunda zona no es apta para la determinación del U(VI) por redisolución anódica.

De una observación más cuidadosa de los picos correspondientes, se dedujo que si bien su altura no variaba prácticamente con la concentración, sí lo hacía su área total de forma que al aumentar la concentración el pico se ensancha conservando su hábito característico, Fig. 86.

Dada la dificultad de medir estas áreas, se recurrió a recortarlas cuidadosamente y pesarlas para intentar relacionar la superficie obtenida con la concentración de U(VI) problema.

El área que se recortaba era la del pico obtenido en cada caso, limitado en su base por la línea obtenida en una segunda redisolución que sistemáticamente se realizaba, con objeto de comprobar que la redisolución había sido cuantitativa.

La relación definida entre el peso del área encontrada y la concentración de U(VI), se encuentra reflejada en la Fig. 87, donde se observa una relación lineal entre ambos parámetros que puede ajustarse a una recta, según:

$$Y = 36,8 X + 30$$

donde Y representa los mg de área obtenida en cada caso y X los mg de U(VI) presentes en la solución problema.

El índice de correlación lineal es de 0,9913.

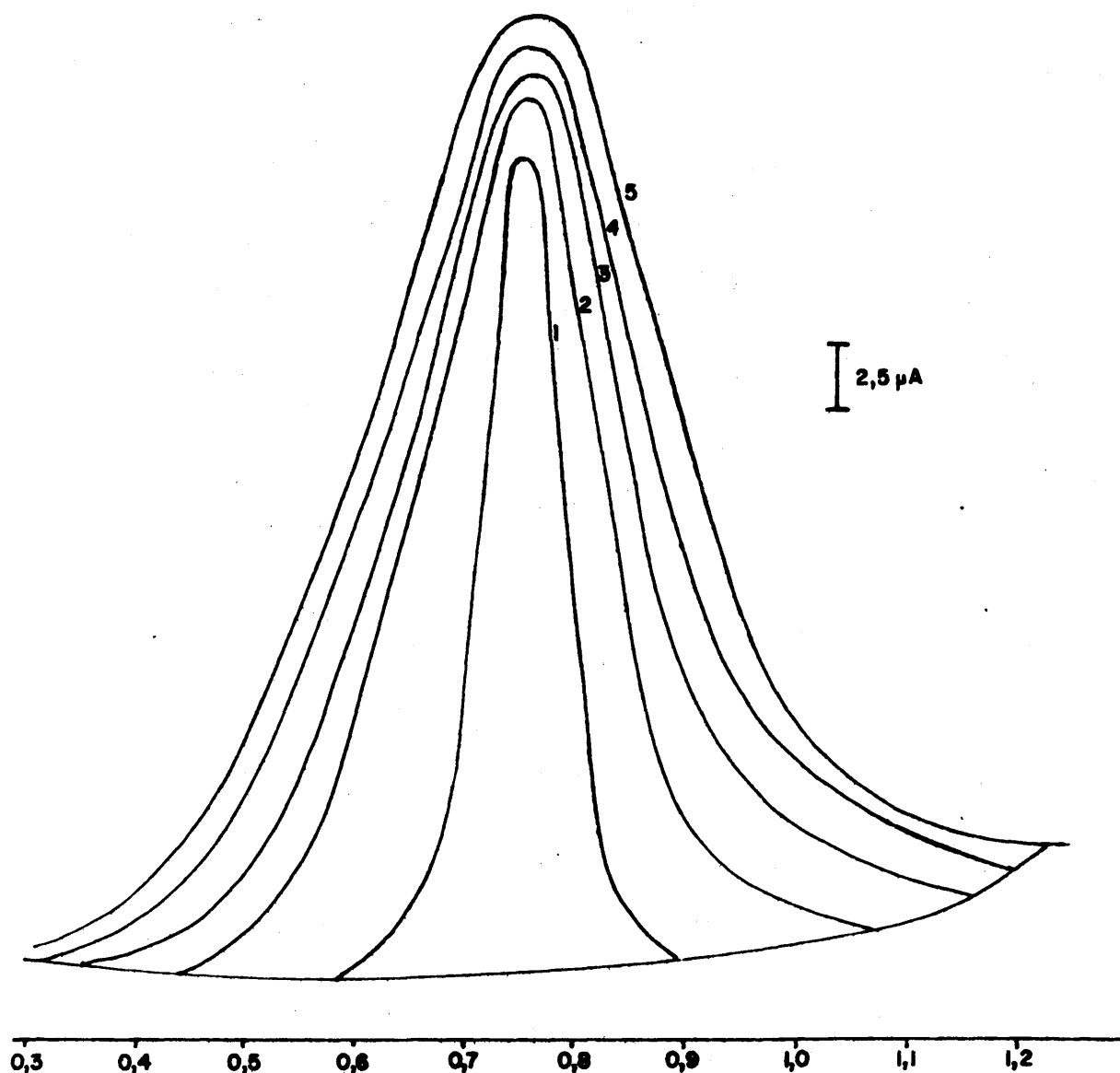


FIG.86 - VOLTAMPEROGRAMAS DE REDISOLUCION ANODICA DE ELEVADAS CONCENTRACIONES DE U(VI)

1 - 23,8 ppm

2 - 47,6 ppm

3 - 59,5 ppm

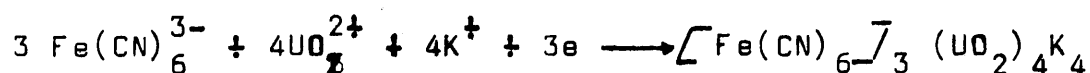
4 - 178,5 ppm

5 - 238 ppm

Dado que es el área del pico lo que con mayor precisión se relaciona con la concentración del catión en disolución, dicho área nos podría dar información de la cantidad de uranio depositado sobre el electrodo.

Para ello es preciso proceder a un calibrado previo del papel de la carta registradora, para establecer la correspondencia entre el peso encontrado y la cantidad de electricidad puesta en juego. En nuestras condiciones de trabajo una cuadrícula de papel registrador con un peso de 22,50, mg equivale a 4×10^{-5} C.

Según la reacción de precipitación que se produce:



se deduce que $\frac{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}{4} < > \frac{\text{UO}_2^{2+}}{3}$

es decir $3/4 \times 96493 \text{ C} = 238,08 \text{ gr de U(VI)}$ siendo 96493 los culombios necesarios para producir la electrolisis de un equivalente de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

A partir de estas relaciones, hemos confeccionado la siguiente tabla en la que se relacionan las áreas encontradas con el porcentaje de U(VI) depositado sobre el electrodo como ferrocianuro insoluble.

TABLA LXXVI

$\left[\text{UO}_2^{2+} \right]_{\text{M}}$	mg de U(VI) puestos	peso área del pico obtenido	Culombios	µg de U(VI) depositado	%U(VI) depositado
1×10^{-4}	1,19	58,20	$1,04 \times 10^{-4}$	0,341	0,02 ₈
$2,5 \times 10^{-4}$	2,97	135,22	$2,39 \times 10^{-4}$	0,785	0,02 ₆
5×10^{-4}	5,95	240,33	$4,25 \times 10^{-4}$	1,400	0,02 ₃
$5,7 \times 10^{-4}$	7,96	320,11	$5,05 \times 10^{-4}$	1,640	0,02 ₀

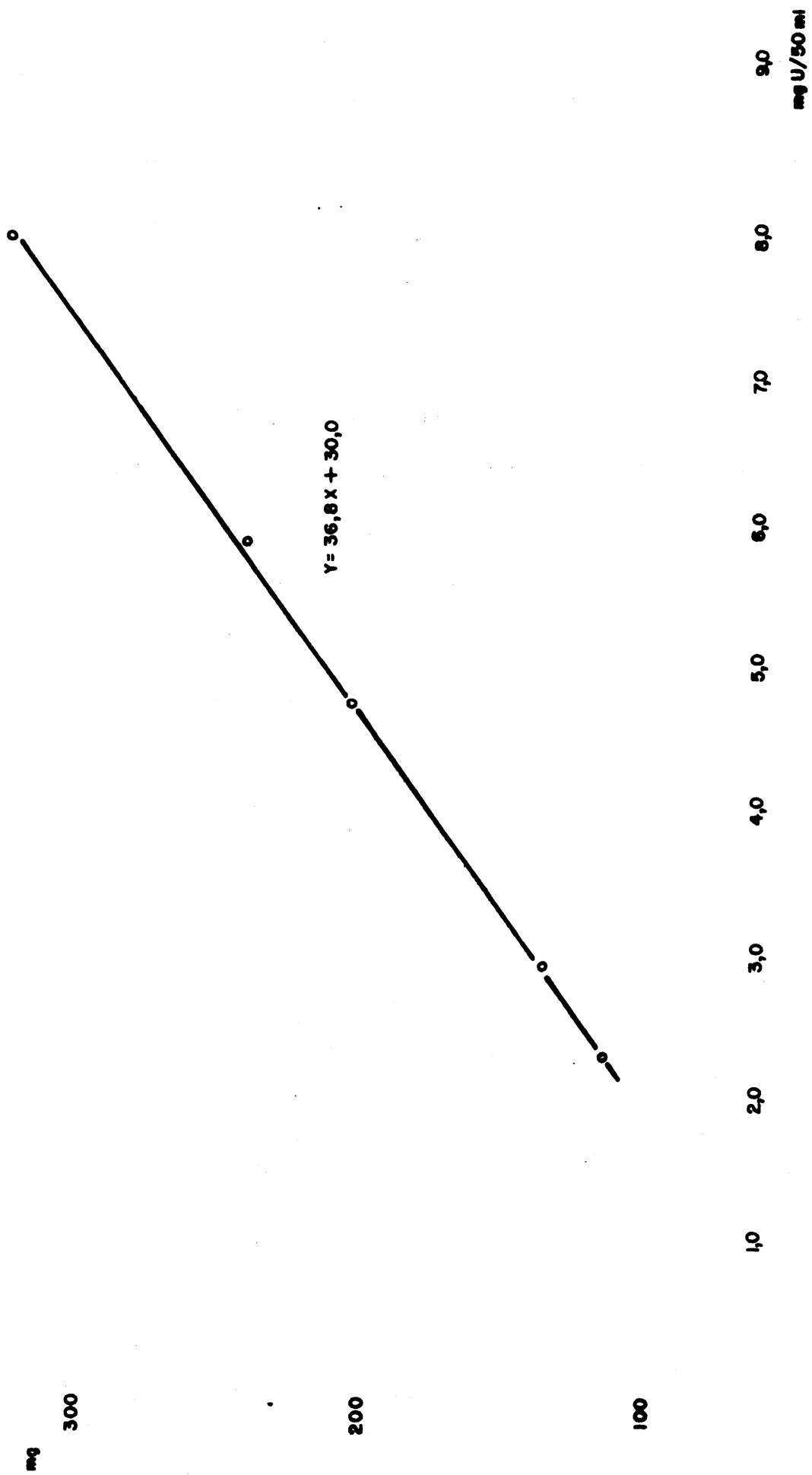


FIG. 87 - RECTA DE CALIBRADO: PESO AREA - CONCENTRACION U(VI)

Si la concentración de U(VI) es el orden de 1×10^{-4} M, pudiendo considerarse por lo tanto representativa del primer tramo dentro de la línea de calibrado global, el porcentaje de U(VI) adherido al electrodo es del 0,02%, que es prácticamente el mismo que para el resto de las concentraciones ensayadas y que son representativas del segundo tramo de dicha línea Fig. 85.

Dado que la redisolución es en todos los casos cuantitativa, podría pensarse que la masa de sal insoluble depositada sobre el electrodo, no se redisolviere en una sola etapa, sino que al ser su espesor muy superior al que se obtiene para concentraciones de la primera zona, la redisolución no se hará en un instante en toda la masa, sino que se realizará progresivamente, lo hace que la intensidad de pico encontrada, no sea la correspondiente a la que se obtendría si toda la masa se redisolviere instantáneamente. De ahí, que la intensidad medida sea menor y que se mantenga prácticamente constante durante parte de la redisolución, por lo que la anchura de pico aumenta.

Hemos procedido por último a determinar las ecuaciones representativas para cada una de las zonas definidas en la Fig. 85.

Para el tramo comprendido entre 1,8 y 23,8 ppm de U(VI), la ecuación que define dicha recta, Fig. 88, es:

$$Y = 1,25 X + 0,08$$

donde Y son los μA obtenidos para la intensidad de pico correspondiente y X los ppm de U(VI) presentes en la solución de trabajo, en las condiciones establecidas. El coeficiente de correlación es de 1,800, que nos

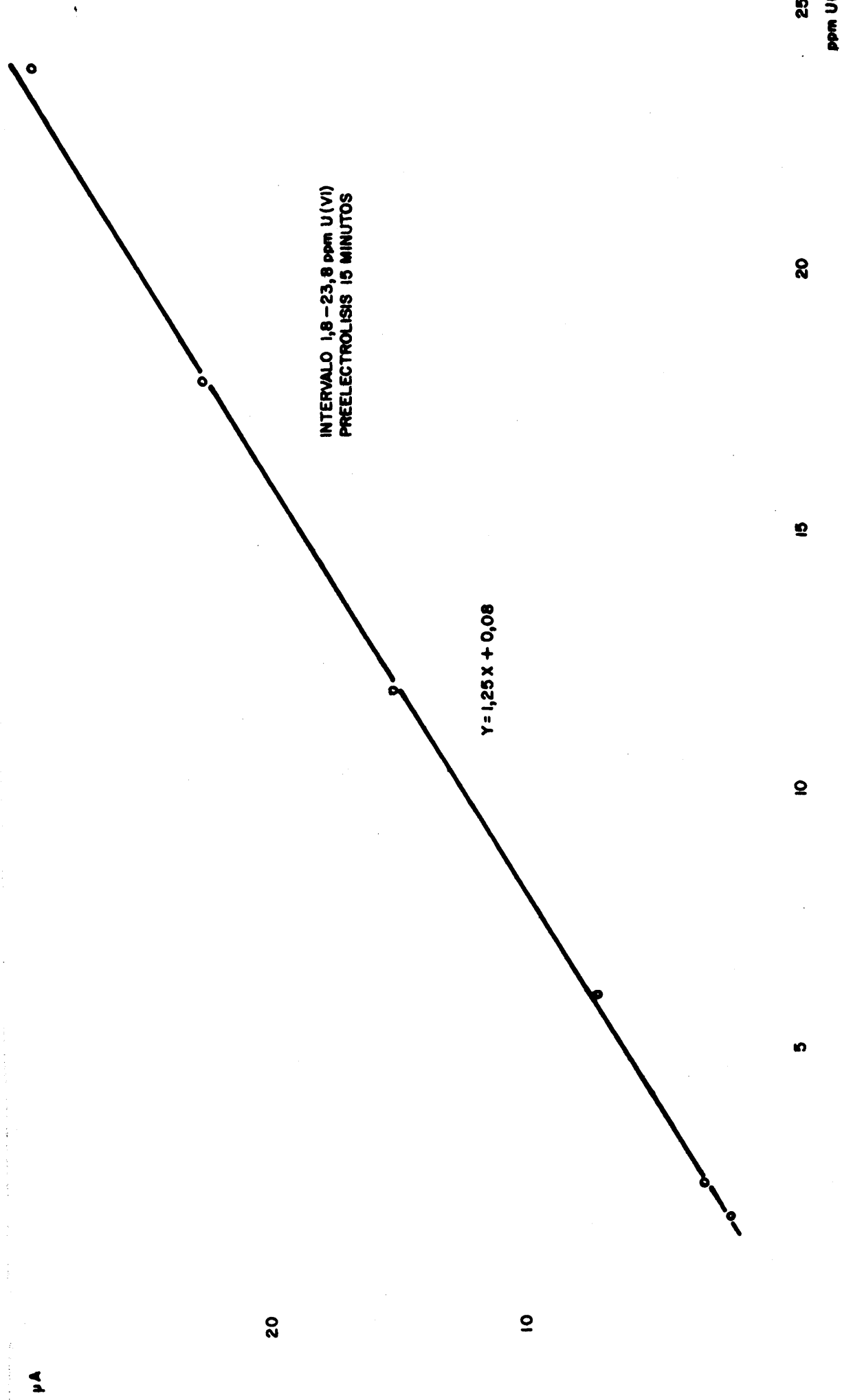


FIG. 88 - RECTA DE CALIBRADO $I_p = f(C)$

confirma la perfecta correlación entre los puntos experimentales y la recta que los define.

Los picos correspondientes se reflejan en la Fig. 89.

Para el segundo tramo de la línea general de calibrado, y en el caso que se prefiera emplear la altura de pico obtenida, para deducir la masa de U(VI) problema, debe emplearse la ecuación:

$$Y = 0,01 X + 31,03$$

donde X e Y tienen los significados anteriormente expuestos.

El coeficiente de correlación lineal es en este caso de 0,963, que es más bajo, que el obtenido cuando es el área el parámetro que se relaciona con la concentración de U(VI).

III.22.2.2.- Discusión de los resultados.

El estudio de la reproducibilidad del método, así como su precisión, expresada en términos de su desviación standard, se ha realizado para un punto representativo de cada una de las zonas anteriormente delimitadas.

En el primer intervalo, los resultados obtenidos para nueve muestras conteniendo 11,90 ppm han sido

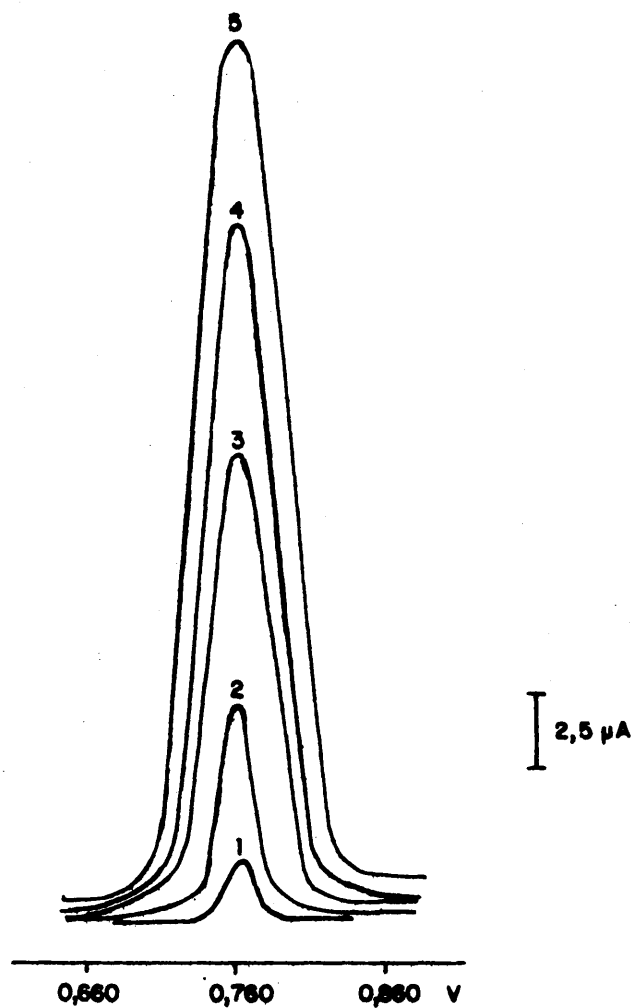


FIG.89-ALTURA DE PICO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE U(VI)

REDISOLUCION ANODICA DEL FERROCIANURO DE URANIO

- 1 - 1,8 ppm
- 2 - 5,9 ppm
- 3 - 11,9 ppm
- 4 - 17,8 ppm
- 5 - 23,8 ppm

TABLA LXXVII

<u>Muestra</u>	<u>Intensidad de pico (μA)</u>	<u>ppm de U(VI) hallados</u>	<u>d</u>
1	15,0	11,93	+ 0,03
2	14,7	11,69	- 0,21
3	15,2	12,09	+ 0,19
4	15,1	12,01	+ 0,11
5	14,8	11,77	- 0,23
6	14,9	11,85	- 0,05
7	15,1	12,01	- 0,11
8	15,2	12,09	+ 0,19
9	15,0	11,93	+ 0,03

Con un valor promedio para el U(VI) encontrado de 11,93 ppm, lo que supone un error relativo del 0,25%, con una desviación standard relativa del 1,15%.

En el segundo intervalo, los resultados obtenidos para nueve muestras conteniendo 5,95 mg de U(VI) en la solución de trabajo equivalentes a 119 ppm de U(VI) han sido:

TABLA LXXVIII

<u>Muestra</u>	<u>Peso del pico hallado(mg)</u>	<u>mg de U(VI) equivalentes</u>	<u>d</u>
1	248,01	5,92	- 0,03
2	246,90	5,89	- 0,06
3	250,06	5,97	+ 0,02
4	252,17	6,03	+ 0,08
5	245,29	5,85	- 0,10
6	247,00	5,89	- 0,06
7	254,31	6,09	+ 0,14
8	247,24	5,90	- 0,05

El valor medio para el uranio encontrado es de 5,96 mg, que supone un error relativo del 0,2% con una desviación standard relativa del 1,58%, valor que es suficientemente pequeño para asegurar la reproducibilidad del método analítico que se propone.

Antes de iniciarse cualquier electrodeposición, el electrodo de trabajo se introducía en NaOH 1M y posteriormente en ácido clorhídrico (1:1) a ebullición, - con el fin de asegurar la reproducibilidad de la superficie del electrodo y con ella la de los resultados obtenidos.

III.22.3.- Determinación de Zr(IV) por voltamperometría lineal de redisolución anódica.-

III.22.3.1.- Modo operatorio.-

La determinación voltamperométrica de Zr(IV) se ha llevado a cabo mediante un montaje experimental análogo al descrito en III.22.1., con un montaje clásico de tres electrodos y un sistema de agitación mecánica, que permite mantener ésta a una velocidad sensiblemente constante.

Hemos estudiado también en este caso, los parámetros característicos para conseguir las condiciones óptimas de depósito del circonio como ferrocianuro insoluble, así como su redisolución cuantitativa de una forma reproducible.

Estudio del potencial de electrodeposición.-

Según las curvas de intensidad-potencial correspondientes a la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de Zr(IV), se produce una onda de difusión que abarca de $-0,40$ a $+0,60$ V (vs ECS), por lo que teóricamente se puede depositar dentro de este amplio margen.

Para comprobarlo hemos electrolizado durante dos minutos una disolución de $\text{Zr(IV)} 10^{-3}$ ión at gr/l a varios potenciales dentro de dicho rango, según se recoge en la Fig. 90.

Del estudio de los picos obtenidos se deduce que $+0,45$ V (vs ECS) es el más indicado para proceder al depósito de Zr(IV) en forma de una fina película

DEPOSITO DURANTE 2 MINUTOS DE Zr

1 - 0,400V (C/ESC)

2 - 0,450V

3 - 0,550V

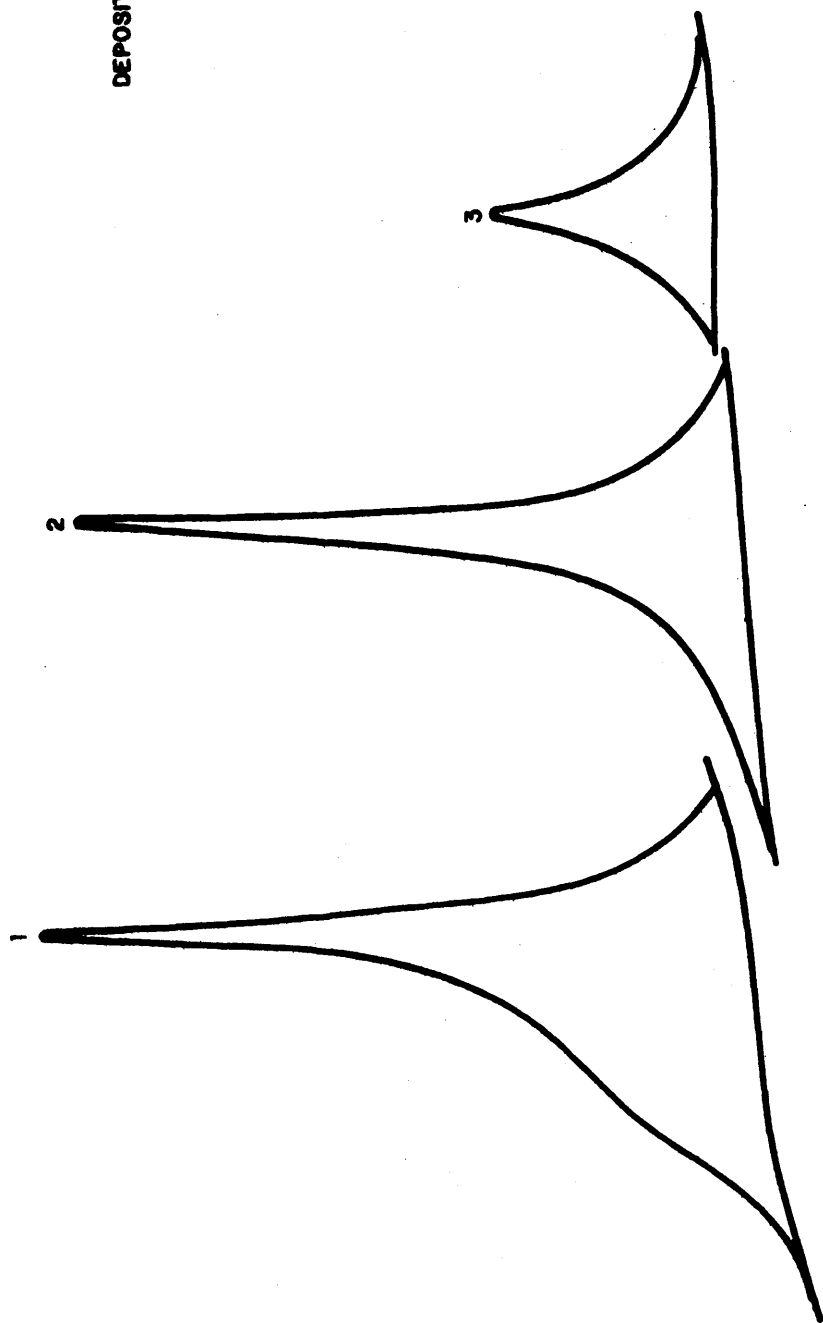


FIG. 90 - INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE DEPOSITO

adherente sobre el electrodo de trabajo, ya que al aplicar potenciales de depósito más oxidantes, se producen picos de menor altura (pico 3), mientras que si dicho potencial se aproxima a la barrera de reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadido en exceso, se produce una alteración en la forma característica del pico en su rama ascendente (pico 1), que dificulta la medida de su altura para bajas concentraciones de $\text{Zr}(\text{IV})$.

La inflexión producida en el voltamperograma obtenido, cabe atribuirle a la posible oxidación simultánea del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ absorbido por el precipitado. Esta inflexión aparece aun depositando al potencial considerado como óptimo, cuando la preelectrolisis se efectúa durante elevados periodos de tiempo.

Velocidad óptima de barrido de potencial.-

Se intenta encontrar en este caso, aquella velocidad de barrido de potencial con la que se consigue la máxima intensidad de pico, en unas condiciones de correcta redisolución. Para ello se ha electrolizado durante dos minutos una disolución de $\text{Zr}(\text{IV})$ 10^{-3} ión at gr/l a + 0,47 V y se han registrado los voltamperogramas correspondientes a diversas velocidades de barrido de potencial, Fig. 91.

Los resultados obtenidos se recopilan en la siguiente tabla, en la que se recogen las alturas de pico, I_p , en función de la velocidad de barrido v_b , expresados en μA y en mV/sg respectivamente

I_p	8	11	17	25	27
v_b	1	2	5	10	20

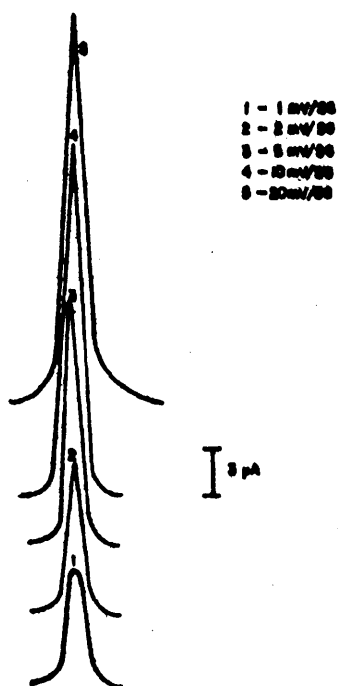


FIG. 9.1-INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO SOBRE LA ALTURA DE PICO
REDISOLUCION ANODICA DEL FERROCENIO DE CIRCONIO

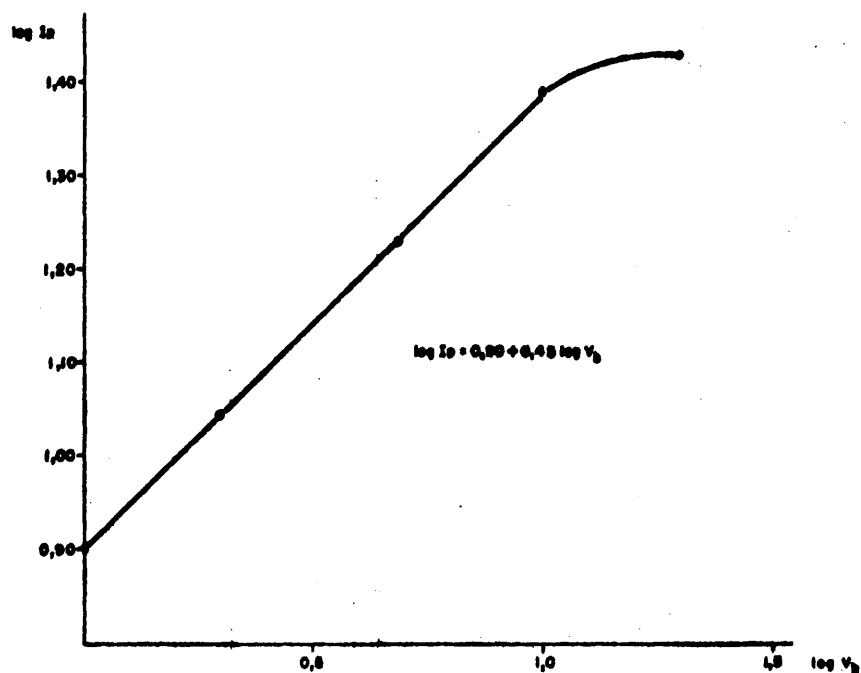


FIG. 9.2-VELOCIDAD OPTIMA DE BARRIDO

La representación del log I_p en función del log v_b se ajusta a una recta, Fig. 92, dependiente 0,45 y de ordenada en el origen de 0,90, por lo que podemos relacionar la intensidad de pico obtenida con la velocidad de barrido según

$$I_p = 8 \times v_b^{0,45}$$

que confirma la relación entre ambos.

Cuando la velocidad de barrido es superior a los 10 mV/s no se produce el aumento esperado en la intensidad de pico medida, si no que ésta prácticamente permanece constante.

Puede explicarse este fenómeno teniendo en cuenta, que no se produce la redisolución cuantitativa de todo el depósito adherido, por lo que la intensidad de pico medida es menor que la que teóricamente le correspondería.

De este estudio colegimos que 10 mV/s (0,6 V/min) es la velocidad óptima de barrido de potencial, por lo que es a dicha velocidad a la que se ha efectuado todo el estudio realizado.

Intensidad de pico en función del tiempo de depósito.-

Se intenta en este apartado, determinar el tiempo de electrolisis necesario para cada rango de concentraciones de Zr(IV), con objeto de conseguir unos picos fácilmente determinables, sin alargar innecesariamente el tiempo del análisis.

Para concentraciones en el rango de 5×10^{-3} a $2,5 \times 10^{-4}$ idn at gr/l, las alturas óptimas se consiguen

con periodos de electrodeposicion de 1 a 10 minutos. No es conveniente superar este intervalo, ya que la redisolución no es entonces cuantitativa por la gran cantidad de depósito que se adhiere al electrodo.

Cuando la concentración de $Zr(IV)$ es inferior a $10^{-4}M$, no se obtienen picos reproducibles aunque el periodo de preelectrólisis supere los 75 minutos, por lo que se ha recurrido al empleo sistemático de un electrodo de trabajo de mayor superficie, con el que llegan a determinarse concentraciones del orden de 10^{-5} ion at gr/l con tiempos de depósito de 20 a 60 minutos.

Altura de pico en función de la concentración de $Zr(IV)$

Las alturas de los picos son fácilmente medibles para un intervalo de concentraciones de 5×10^{-3} a 10^{-5} ion at gr/l, para los cuales las intensidades obtenidas oscilan de 1 a 100 μA . Cuando se intenta la determinación de concentraciones menores a las anteriormente propuestas no se obtienen picos reproducibles, aun con el empleo de un electrodo de platino de mayor superficie ($1 \times 0,8$ cm) por lo que proponemos esta concentración como límite inferior de detección.

La intensidad de pico crece con la concentración de $Zr(IV)$, si bien cuando esta alcanza un valor de $10^{-3}M$, la altura obtenida es prácticamente constante para un amplio rango de elevadas concentraciones, puesto que la redisolución no es cuantitativa en ningún caso.

La reproducibilidad de los picos obtenidos exige siempre que antes de iniciarse la redisolución se mantenga al electrodo de trabajo bajo la tensión de tra-

bajo y en ausencia total de agitación mecánica durante 30 segundos, ya que sin este periodo de reposo los resultados obtenidos para una misma concentración problema, difiere mucho entre sí.

Esta misma reproducibilidad, impone el tratamiento químico previo a que debe someterse al electrodo de trabajo, para conseguir una superficie análoga de una experiencia a otra. Para ello se trata con NaOH 1M a 80 °C y posteriormente con ClH (1:1) a ebullición durante unos minutos. Este tratamiento se realizaba sistemáticamente antes del inicio de cada determinación.

III.22.3.2.- Discusión de los resultados.-

A la vista de los resultados experimentales logrados para cada parámetro, con influencia en el depósito y posterior redisolución del Zr(IV) como ferrocianuro insoluble, se ha procedido a realizar la línea de calibrado para el rango de concentraciones estudiadas en cada caso.

Así para el intervalo de 2×10^{-4} a 2×10^{-3} ión at gr/l, equivalentes en nuestras condiciones de trabajo a 18,2 - 182,4 ppm de Zr(IV), y que requiere el empleo de un microelectrodo de platino brillante, se ha procedido a depositar a $\pm 0,45$ V durante 2,5 minutos. Posteriormente se dejaba el depósito obtenido en reposo durante 30 segundos y se redisolvió a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s.

Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 93, donde puede apreciarse la correcta alineación de los puntos obtenidos según la recta

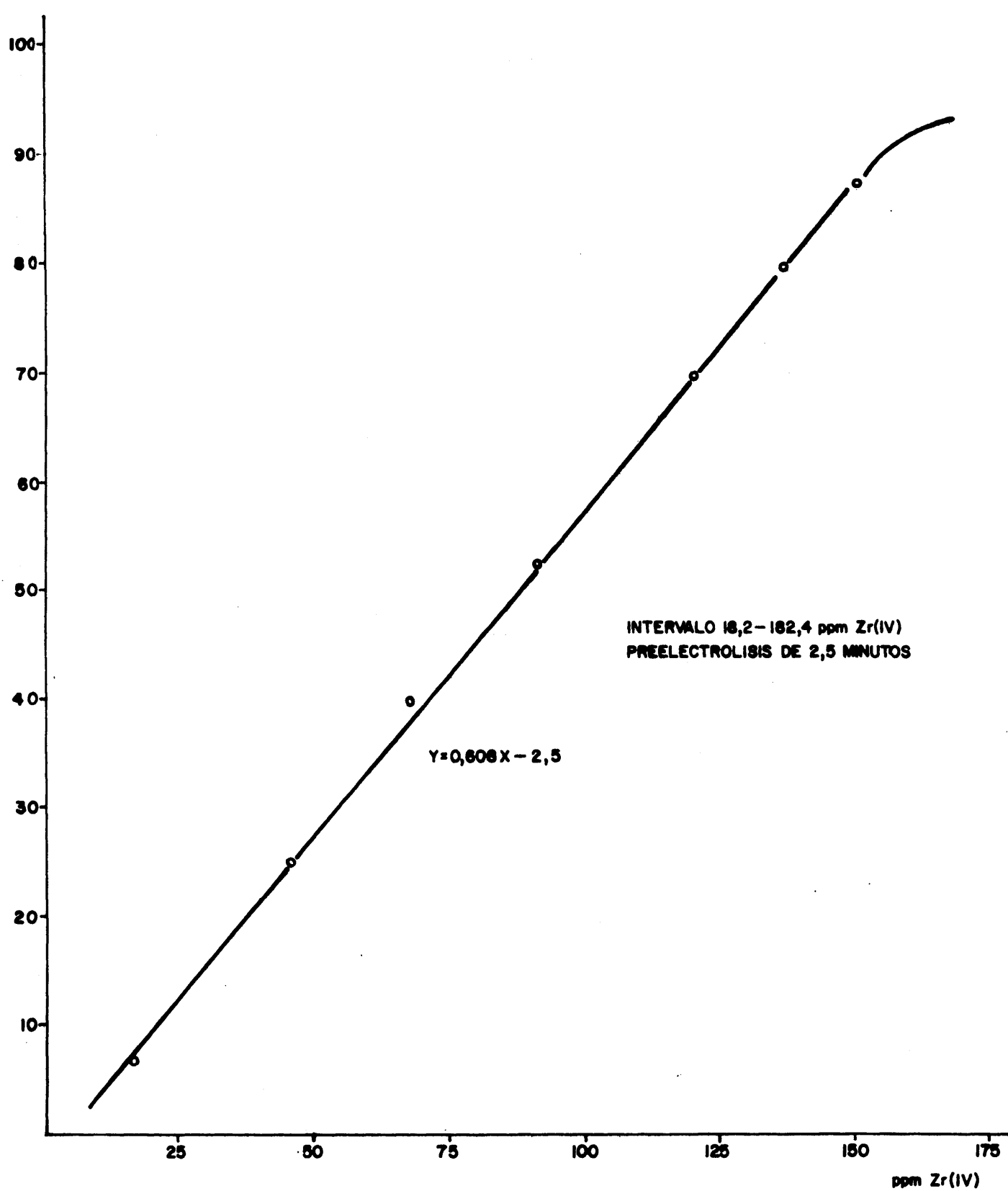


FIG.9 3 -RECTA DE CALIBRADO $I_p = f(C)$

$$Y = 0,608 X - 2,5$$

con un coeficiente de correlación lineal de 0,993. En dicha ecuación Y representa la intensidad de pico obtenida en cada caso, y X las ppm de Zr(IV) presentes en la solución problema.

Se observa como en el tramo final, la recta cambia de pendiente, lo que parece indicarnos que en estas condiciones la redisolución comienza a no ser cuantitativa.

Análogamente se ha trazado la recta de calibrado para el intervalo comprendido entre 10^{-5} y 10^{-4} ión at g/l (0,91 - 9,12 ppm Zr(IV)), que conlleva el empleo de macroelectrodo de trabajo. El período de electrodeposición fué de 25 minutos.

La recta correspondiente se recoge en la Fig. 94, y puede definirse por la ecuación.

$$Y = 0,52 X + 1,24$$

siendo Y la intensidad de pico, μA , obtenida en cada caso para la concentración, X, en ppm del circonio problema.

El índice de correlación es de 0,999, que confirma la representatividad de los puntos experimentales obtenidos por la recta cuya ecuación se describe.

Para estudiar la precisión del método, expresada en términos de la desviación standard, se ha procedido a la determinación de diversas muestras conteniendo concentraciones típicas para cada rango de concentraciones estudiadas.

Para una concentración de 46,5 ppm de Zr(IV), se depositó durante 2,5 minutos, obteniéndose los resul-

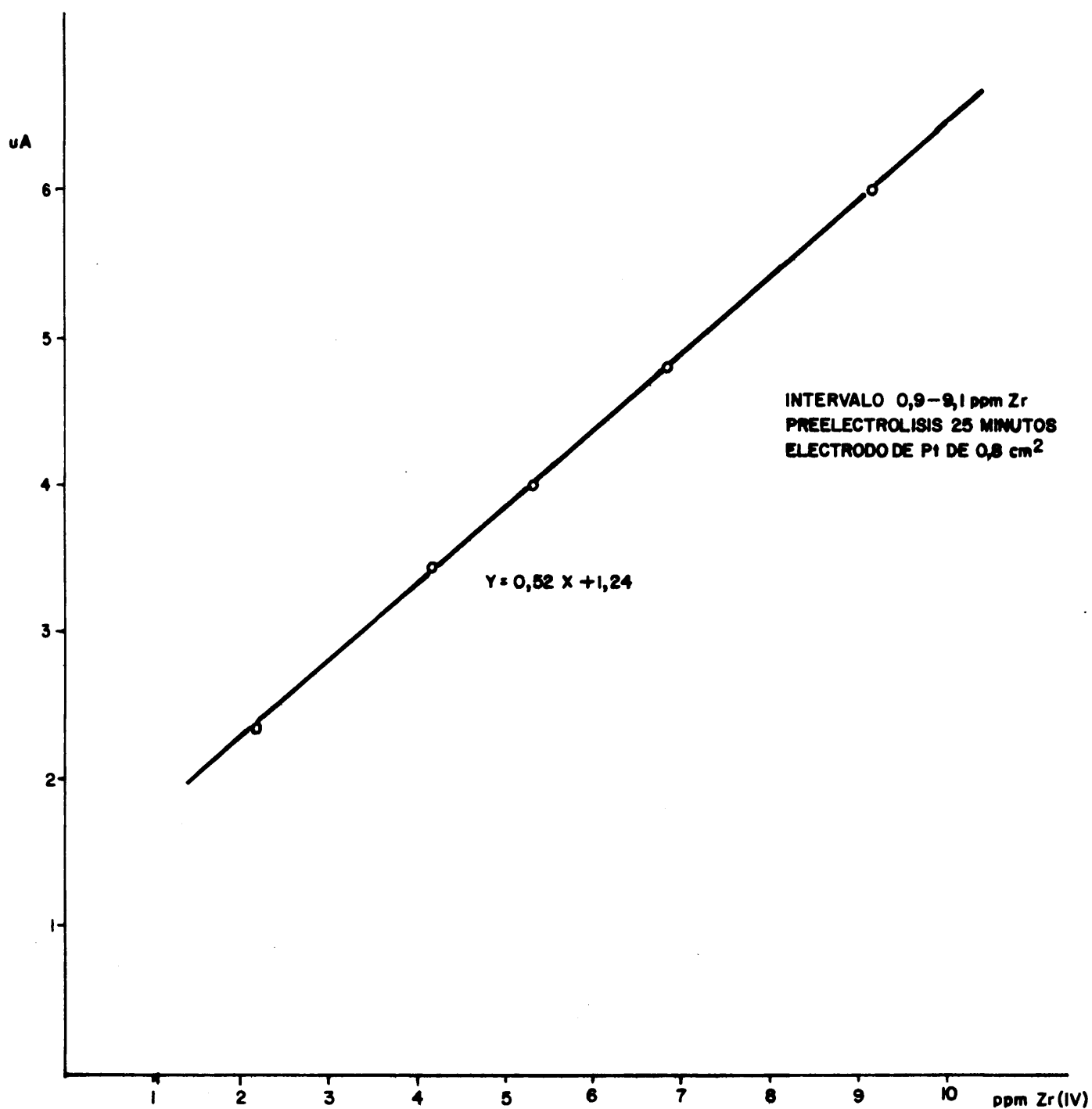


FIG.94-RECTA DE CALIBRADO $I_p = f(C)$

tados que se reúnen en la siguiente tabla.

TABLA LXXIX

<u>Muestra</u>	<u>Intensidad de pico(μA)</u>	<u>ppm de Zr(IV) hallados</u>	<u>d</u>
1	25,2	45,5	- 1,0
2	26,0	46,8	+ 0,3
3	24,8	44,9	- 1,6
4	25,9	46,7	+ 0,2
5	26,4	47,5	+ 1,0
6	26,2	47,2	+ 0,7
7	25,0	45,2	- 1,3
8	26,6	47,8	+ 1,3
9	25,3	45,7	- 0,8
10	25,9	46,7	+ 0,2

El valor promedio encontrado para las diez determinaciones efectuadas es de 46,4 ppm, que supone un porcentaje relativo por defecto del 0,2%, con una desviación standard relativa del 2,7%.

Dentro del segundo intervalo de concentraciones ensayadas, se escogió un punto representativo del tramo central de su recta de calibrado, con una concentración para el Zr(IV) problema de 4,56 ppm.

Se prepararon diez soluciones problema iguales, que fueron sometidas a preelectrolisis durante 25 minutos experimentales se recopilan en la siguiente tabla.

TABLA LXXX

<u>Muestra</u>	<u>Intensidad de pico(μA)</u>	<u>ppm de Zr(IV) hallados</u>	<u>d</u>
1	3,86	5,03	+ 0,47
2	3,65	4,63	+ 0,07
3	3,59	4,52	- 0,04
4	3,56	4,46	- 0,10
5	3,70	4,73	+ 0,17
6	3,56	4,46	- 0,10
7	3,59	4,52	- 0,04
8	3,80	4,92	+ 0,36
9	3,52	4,38	- 0,18
10	3,55	4,44	- 0,12

Con un valor promedio encontrado de 4,60 ppm, que supone un porcentaje de error relativo cometido del 0,8%, y una desviación standard relativa, S, del 4,7%

Ninguno de los valores encontrados debe ser rechazado, pues su diferencia con el considerado como verdadero no supera el margen impuesto por $\pm 2,5 \cdot S$.

III.22.4.- Determinación de Th(IV) por voltamperometría lineal de redisolución anódica.

III.22.4.1.- Modo Operatorio

Se ha procedido a la determinación de torio por redisolución anódica, previa reducción electroquímica del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre un electrodo de platino brillante, el cual queda recubierto de una película de color blanco tenue de ferrocianuro de torio, que en determinadas condiciones es adherente y conductora.

Utilizando un montaje experimental análogo al descrito en III.22.1, se han estudiado las condiciones óptimas para conseguir la electrodeposición de la sal insoluble así como su redisolución.

La solución de trabajo que contenía el torio a determinar en cada caso, estaba compuesta por NO_3K 0,1M como electrolito fondo. El empleo de ClK como electrolito indiferente produce resultado totalmente análogos.

El $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ se mantuvo siempre al abrigo de la luz. Dada la inestabilidad de sus disoluciones, éstas se preparaban en el momento de ser utilizadas. Su concentración en la solución de trabajo fué siempre como mínimo cien veces superior que la del catión a determinar.

El torio problema, se añadía de las disoluciones de trabajo que diariamente se preparaba, por diluciones adecuadas de otra de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ 0,005M, factorizada con AEDT.

La solución de trabajo era finalmente tamponada a $\text{pH} = 1$ con ácido nítrico, de manera que el volumen de la misma resultase en todos los casos de 50 ml.

En estas condiciones hemos procedido al estudio de los parámetros que se consideran característicos en las voltamperometrías de redisolución: potencial óptimo de depósito, velocidad de barrido de potencial, altura de pico en función del tiempo de depósito y de la concentración de analito, para, finalmente, proceder al trazado de las líneas de calibrado.

Potencial óptimo de depósito.— Experimentalmente y a partir de las curvas de intensidad potencial de reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de $\text{Th}(\text{IV})$, se ha deducido que el potencial de electrodeposición del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{Th}}$ sobre un electrodo de platino pulido es de $+0,55 \text{ V}$ - (vs.ESC), por lo que es a este potencial al que se ha realizado la determinación del torio.

Es este un parámetro crítico, ya que la aplicación de potenciales de electrodeposición más oxidantes, conllevaría que no se formase depósito sobre el electrodo de trabajo, o lo hiciese en menor proporción en nuestras condiciones experimentales. Por el contrario, la aplicación de potenciales más reductores, nos llevaría a situarnos fuera de la onda de difusión del $\text{Th}(\text{IV})$ y al estar en las proximidades de la barrera de potencial correspondiente a la reducción del ión hexacianoferrato (III) añadido en exceso, se producen distorsiones en la curva anódica de redisolución.

Todas estas observaciones se recogen en la fi-

gura 95 en la que se registran los voltamperogramas obtenidos en la electrolisis durante dos minutos de una disolución de $\text{Th(IV)} = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, a diversos potenciales de trabajo.

En efecto al trabajar a potenciales superiores, al teóricamente correcto (pico-3) la altura de pico encontrada es menor que la obtenida cuando se deposita a $+0,55\text{V}$ (pico 2), y que origina un pico agudo y fácil de medir.

El potencial de deposito del pico número 1 se encuentra prácticamente en la barrera de potencial del Fe(CN)_6^{3-} , lo cual origina la aparición de una inflexión en la zona ascendente del pico que correspondería posiblemente a la oxidación del Fe(CN)_6^{4-} libre que pudiera quedar absorbido en el precipitado, y que dificultaría la medida de la intensidad de pico para concentraciones bajas de Th(IV) .

Velocidad óptima de barrido de potencial.

Se ha estudiado la posible influencia que la velocidad de barrido de potencial empleado en la oxidación del precipitado, puede presentar en la intensidad de pico obtenida.

Para efectuar este estudio se ha llevado a cabo la reducción de Fe(CN)_6^{3-} en exceso, en presencia de $\text{Th(IV)} 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$, con tiempos de preelectrolisis constantes de dos minutos.

Se han registrado los picos en función de la velocidad de barrido cubriendo el rango recogido en la bibliografía y que en nuestro caso abarca de 1,2 a $0,06 \text{ V/min}$.

DEPOSITO DURANTE 2 min. DE $\text{Th(IV)} - 4 \times 10^{-4} \text{M}$

- 1 — 0.450 V (CECS)
- 2 — 0.550 V (CECS)
- 3 — 0.650 V (CECS)

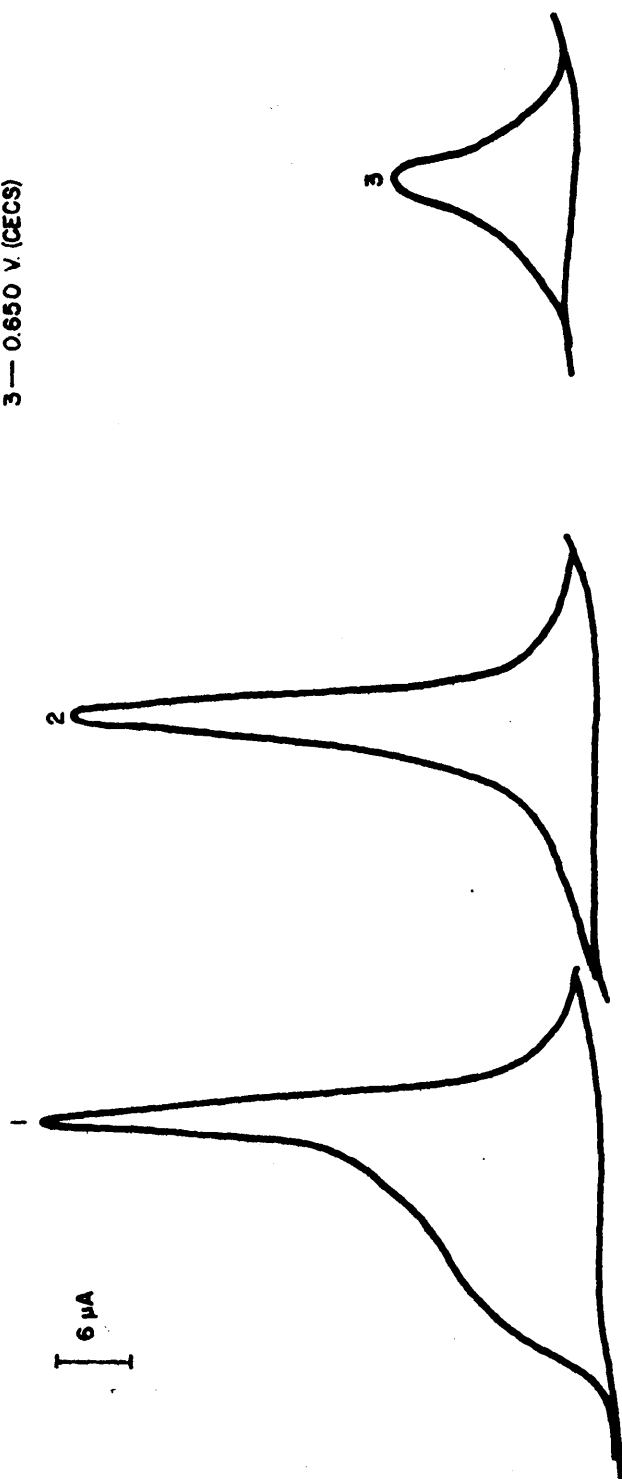


FIG .95--INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE DEPOSITO

Las curvas voltamperométricas correspondientes se recogen en la figura número 96 en la que se observa cómo al aumentar la velocidad de barrido del potencial, aumenta la altura del pico correspondiente.

La representación de la altura de pico, I_p , en función de la velocidad de barrido, v_b , según la expresión

$$I_p = K v_b^{1/2}$$

se encuentra reflejada en la figura número 97, en la que hemos representado la expresión anterior en la forma:

$$\log I_p = \log K + 1/2 \log v_b$$

para los resultados experimentales que se recogen en la tabla

v_b (mV/s)	1	2	5	10	20
I_p (μA)	7	10	16	21	24

La línea correspondiente puede ajustarse según una recta de pendiente 0,48 y ordenada en el origen de 0,85, lo cual indicaría la relación entre I_p y v_b según la expresión

$$I_p = 7,20 v_b^{1/2,08}$$

que prácticamente coincide con la teórica, por lo que se puede hablar de una relación entre la intensidad de pico obtenida y la velocidad de barrido del potencial empleada en cada caso.

Para velocidades superiores a los 10 mV/s (0,6 v/min) no se produce un aumento equivalente de altura sino que prácticamente permanece constante. Dado que

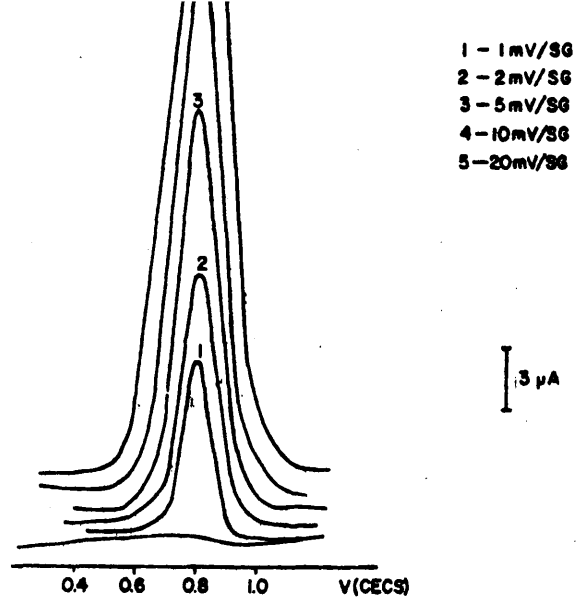


FIG.96-INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO SOBRE LA ALTURA DE PICO
REDISOLUCION ANODICA DEL FERROCIANURO DE TORIO

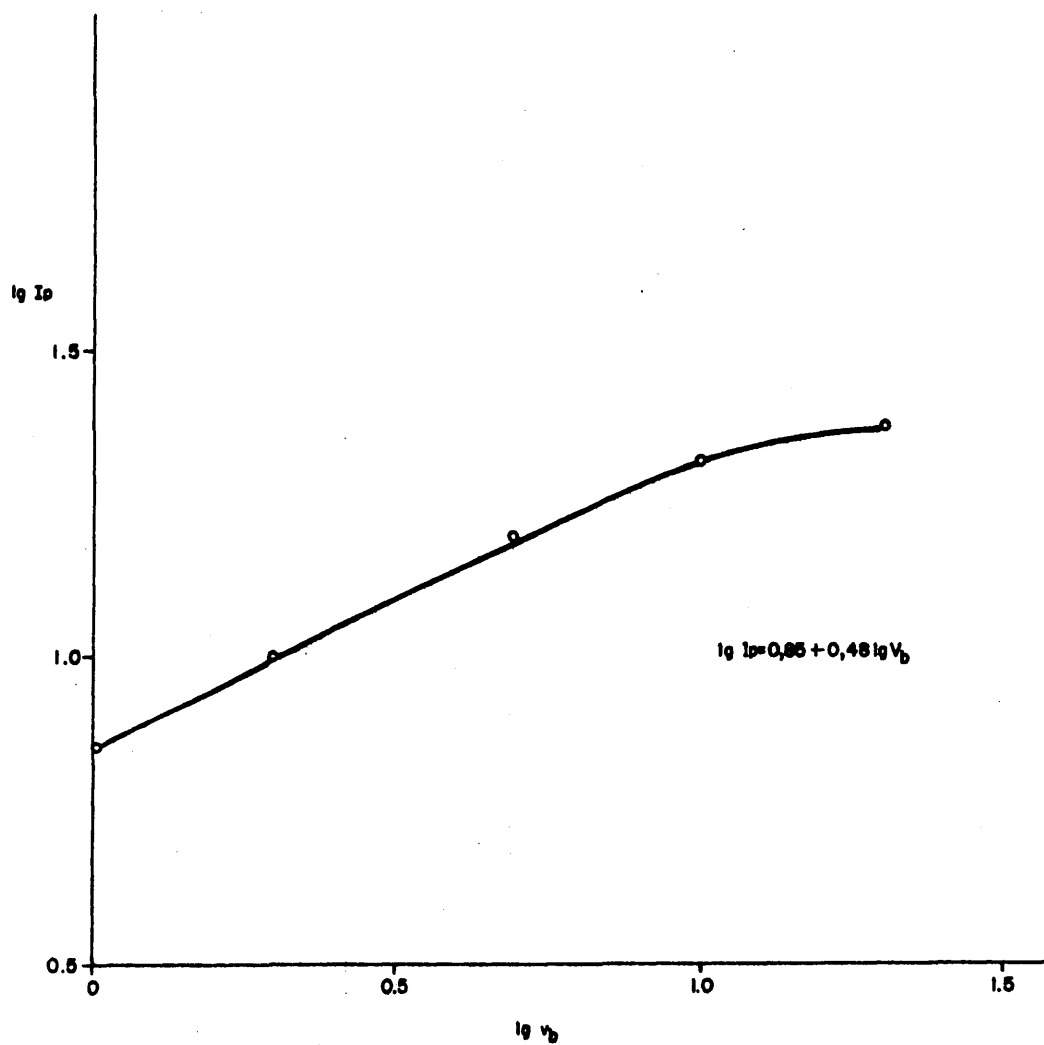


FIG.97-VELOCIDAD OPTIMA DE BARRIDO

la altura que se obtiene es teóricamente proporcional al depósito formado, y éste es constante en toda nuestra experiencia, nos induce a pensar que su redisolución no es cuantitativa, por lo que la altura de pico correspondiente se obtiene por defecto.

Este hecho se comprueba, por la constancia del correspondiente pico anódico, después de una segunda oxidación del electrodo de trabajo, lo cual confirma la existencia de trazas de ferrocianuro de torio adheridas al electrodo después de una redisolución a elevadas velocidades.

A partir de la representación anterior se obtiene como velocidad óptima de barrido los 0,60 V/min, ya que se obtiene la máxima altura de pico y la redisolución cuantitativa de la película de ferrocianuro de torio depositada en el electrodo.

La pendiente de la recta de 0,48 se aproxima a la teórica de 0,50, lo cual confirma la validez de los resultados.

Altura de pico en función del tiempo de depósito

Se han estudiado en este apartado los períodos de depósito más adecuados, para conseguir intensidades de pico fácilmente medibles.

Para concentraciones de Th(IV) de 5×10^{-3} a 10^{-4} ión gr/l. las alturas óptimas se conseguían con un intervalo de electrodeposición entre 1 y 10 minutos.

Mayores períodos de depósito, no originan mayores alturas de pico ya que la redisolución del precipitado adherido al electrodo de trabajo no es cuantitativa, ya que si una vez que se ha registrado el corres-

pondiente pico de redisolución, se somete a una segunda oxidación al electrodo de trabajo, aparece un pico anódico al mismo potencial que el anterior, lo cual comprueba que el electrodo contenía aún depósito adherido.

Para concentraciones de torio inferiores a 10^{-4} ión at gr/l., se obtienen buenos picos con periodos de depósito de 25 a 35 minutos.

Concentraciones inferiores a 10^{-5} ión at gr/l no son detectables en estas condiciones, por lo que es necesario recurrir al empleo de un electrodo de mayor superficie, con lo cual es posible determinar concentraciones del orden de 5×10^{-6} ión at gr/l., con periodos de depósitos de 45 minutos. No interesan periodos de tiempo superiores a éste por la tendencia de la solución de trabajo a descomponerse, por reducción fotoquímica del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ añadido en exceso.

Altura de pico en función de la concentración de Th(IV)

En este apartado hemos intentado comprobar hasta qué grado, la corriente anódica producida en la redisolución del precipitado de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ Th adherido al electrodo es proporcional a la concentración del catión torio en disolución.

Para ello, y en unas condiciones prefijadas - que hemos considerado como óptimas, se ha procedido a la reducción del ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre un electrodo de platino pulido en presencia de concentraciones crecientes de Th(IV), manteniéndose fijos todos los demás parámetros estudiados.

Para un período de electrolisis de dos minu-

tos, se ha fijado el intervalo de $2,5 \times 10^{-3}$ a 10^{-4} ión at gr/l, como el rango óptimo de concentración de Th(IV) ya que se alcanza una buena reproducibilidad en los resultados obtenidos, así como intensidades de pico fácilmente mesurables (10- 100 μ A).

Cuando la concentración del Th(IV) es ya del orden de 8×10^{-3} M, la redisolución no es cuantitativa, lo que se comprueba por que el pico continúa apareciendo aún después de una segunda redisolución, por lo que la muestra problema no debe contener en ningún caso concentraciones de Th(IV) superiores a este límite.

Con el empleo de microelectrodos cilíndricos de platino pulido, no se pueden conseguir picos reproducibles para concentraciones en Th(IV) de 10^{-5} ión at gr/l. aún con períodos de preelectrolisis superiores a los 45 minutos, por lo que se recomienda el empleo de un electrodo de trabajo de mayor superficie en la determinación de estos órdenes de concentración.

Se empleó una placa de platino pulido de $1 \times 0,8$ cm. con la que se consigue determinar concentraciones en Th(IV) de 5×10^{-6} ión at gr/l., con períodos de electrolysis no superiores a los 45 minutos, con valores en las intensidades de pico de 2 a 5 μ A, siendo por tanto fácilmente medibles.

Concentraciones inferiores a 5×10^{-6} ión at gr/l pueden ser determinados con períodos de preelectrolisis de una hora, si bien los resultados son poco reproducibles.

Así pues y en las condiciones establecidas de trabajo, se puede considerar que el límite de detección para el Th(IV) es de 5×10^{-6} ión at gr/l, empleando para

ello un electrodo de $0,8 \text{ cm}^2$ de superficie y un tiempo de electrodeposición de 45 minutos.

Un factor experimental a tener en cuenta es el llamado tiempo de reposo, esto es el periodo que transcurre desde que finaliza la electrodeposición hasta que se inicia el barrido de potencial que origina la redisolución del depósito adherido. La reproducibilidad en los datos, exige que dicho período sea constante, siendo en nuestro caso de 30 segundos, durante los cuales en la solución problema hay una ausencia total de agitación. Tiempos de reposo superiores no mejoran los resultados.

III.22.4.2.- Discusión de los Resultados.

A la vista de estos resultados se ha procedido a realizar una línea de calibrado que cubra el rango de concentraciones estudiadas. Para ello hemos depositado durante un intervalo de 2,5 minutos, concentraciones de torio en el rango de $7,5 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-3}$ ión at gr/l, a un potencial de depósito $+0,55 \text{ V}$ (vs.ESC), y con un tiempo de reposo de 30 segundos. La velocidad del barrido del potencial fué de 110 mV/sg . Esta línea de calibrado se recoge en la figura número 98.

Como se observa, la linealidad conseguida es buena, si bien para concentraciones superiores a 10^{-3} ión atgr/l, se inicia el fenómeno anteriormente reseñado de la redisolución no cuantitativa del depósito formado.

La sensibilidad del método que se propone es aceptable ya que en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-3} ión

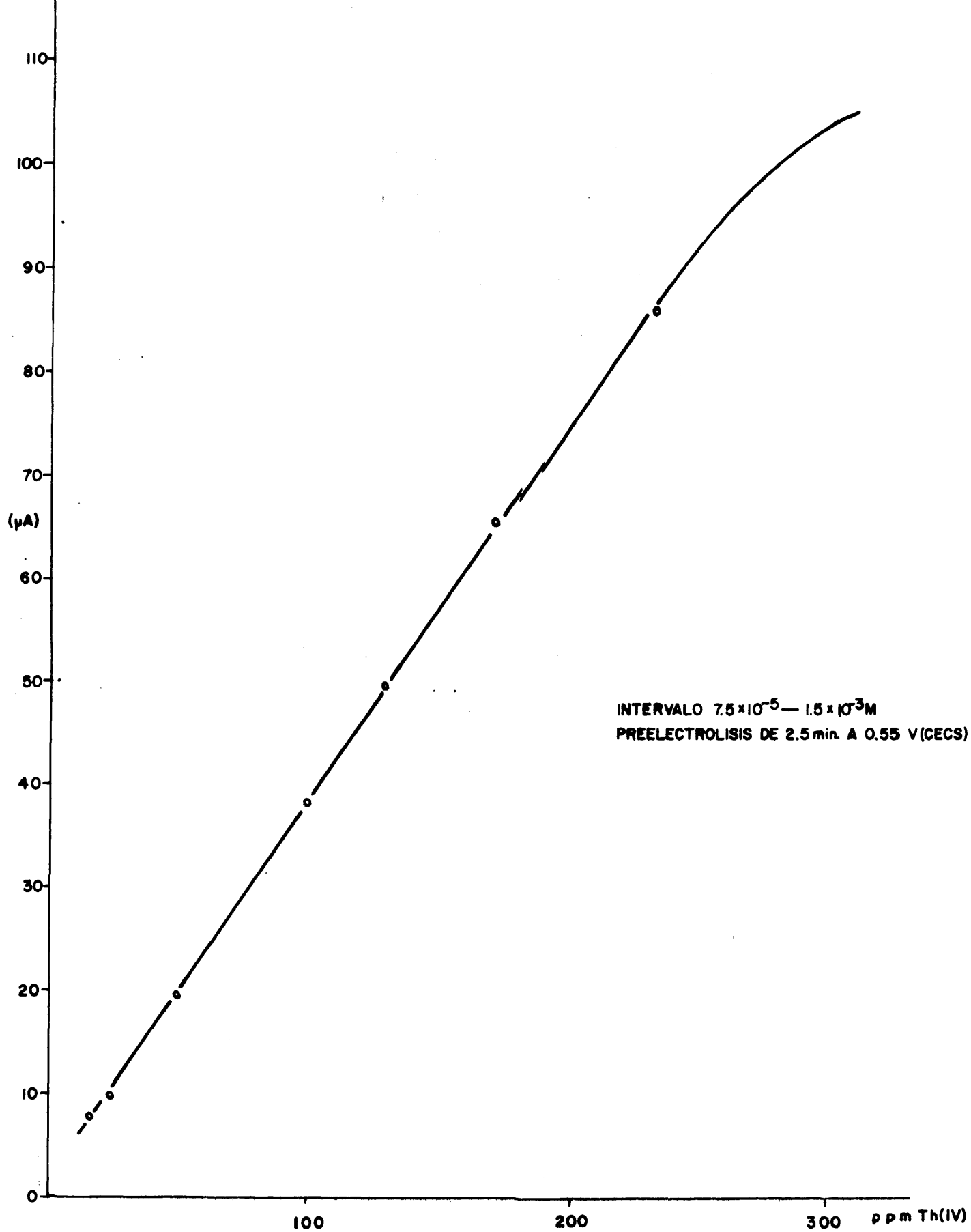


FIG. 98 - RECTA DE CALIBRADO $i_p = f(C)$

atgr/l, se inicia el fenómeno anteriormente reseñado de la redisolución no cuantitativa del depósito formado.

La sensibilidad del método que se propone es aceptable ya que en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-3} ión atgr/l, se produce una variación en la intensidad de pico obtenido de 80 μ A, que permite, ajustando adecuadamente la sensibilidad en la carta registradora, obtener los resultados con una gran precisión.

El ajuste por mínimos Cuadrados de la recta anterior, nos ha llevado a una expresión del tipo:

$$Y = 0,37 X + 1,30$$

esto es

$$I_p = 0,37 \times \text{ppm Th(IV)} + 1,30$$

con un coeficiente de correlación $r = 0,999$, que nos indica la perfecta similitud entre los resultados experimentales obtenidos y la recta que los representa.

Análogamente hemos realizado una línea de calibrado para el intervalo 5×10^{-6} - 2×10^{-5} ión at gr/.l, que requiere el empleo del macroelectrodo y un periodo de preelectrolisis de 30 minutos.

El potencial de depósito y el tiempo de reposo son idénticos a los establecidos anteriormente. Los resultados se recogen en la figura número 99, donde la recta obtenida es el valor promedio de dos determinaciones para cada punto.

El ajuste de dichos puntos experimentales a una recta es de la forma

$$Y = 3,5 X - 2,75$$

es decir

$$I_p = 3,5 \times \text{ppm Th(IV)} - 2,75$$

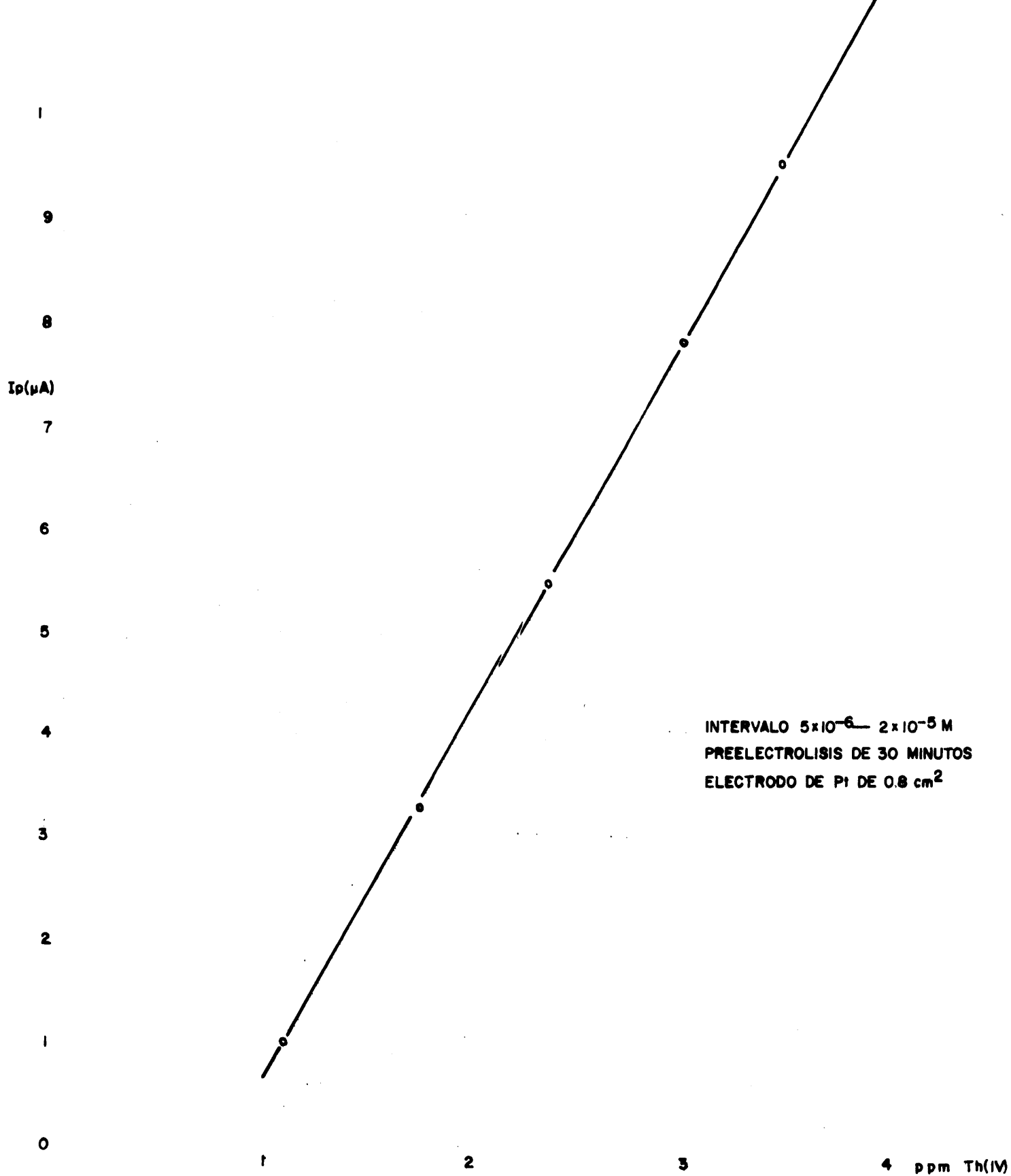


FIG .99 -RECTA DE CALIBRADO $I_p = f(C)$

Con un coeficiente de correlación del 99,98%, que es lo suficientemente elevado como para asegurarnos la representatividad de los resultados obtenidos, por la recta cuya ecuación se describe.

El estudio de la reproducibilidad del método, así como la precisión del mismo se ha realizado mediante la determinación de la altura de los picos correspondientes a una serie de disoluciones con idénticas concentraciones en Th(IV), registradas en las mismas condiciones de trabajo.

En el primer caso, y para un punto representativo de la primera recta de calibrado ($\text{Th(IV)} = 5 \times 10^{-4}$ ión atgr/l), los resultados obtenidos, para los 5,80 mgr de Th(IV) presentes en cada disolución son:

TABLA LXXXII

<u>Muestra</u>	<u>Ip(μA)</u>	<u>mg Th(IV)/50 ml</u>	<u>d</u>
1	44,5	5,84	+ 0,04
2	45,0	5,90	+ 0,10
3	45,5	5,97	+ 0,17
4	44,0	5,77	- 0,03
5	43,0	5,74	- 0,06
6	45,0	5,90	+ 0,10
7	44,0	5,77	- 0,03
8	43,5	5,70	- 0,10
9	45,4	5,95	+ 0,15
10	44,5	5,84	+ 0,04

El valor promedio es de 5,84 mg con una desviación standard relativa del 1,54 %.

El valor encontrado de 5,84 mg presenta con respecto al considerado verdadero un error relativo del 0,69%.

Como punto representativo para la segunda fecha de calibrado, y que supone el empleo del macroelectrodo, hemos escogido el punto correspondiente a $1,5 \times 10^{-5}$ ión at gr/l, equivalente a 0,117 mg de Th(IV) para la muestra problema (3,4 ppm de Th(IV)).

Los resultados obtenidos para diez disoluciones conteniendo la misma cantidad de catión problema han sido:

TABLA LXXXII

<u>Muestra</u>	<u>I_p (uA)</u>	<u>ppm Th(IV)</u>	<u>d</u>
1	9,30	3,45	+ 0,05
2	9,41	3,49	+ 0,09
3	9,10	3,38	- 0,02
4	9,06	3,36	- 0,04
5	9,33	3,46	+ 0,06
6	9,02	3,35	- 0,10
7	9,22	3,42	- 0,03
8	9,00	3,34	- 0,11
9	9,33	3,46	+ 0,06
10	9,33	3,46	+ 0,06

El valor promedio encontrado es de 3,41 ppm con una desviación standard relativa del 1,60%, que nos indica que el método no es tan preciso para este rango de concentraciones, si bien el error relativo cometido inferior también al 1%, nos confirma su posibilidad de empleo.

En todo caso, juega un papel decisivo en la

estadística del método, el tratamiento previo que sufre el electrodo de trabajo antes de iniciarse la electrodeposición. En efecto, si al iniciarse el depósito las condiciones del electrodo no son idénticas, los resultados no son en absoluto reproducibles, y las mismas concentraciones de cation a determinar pueden producir variaciones en la altura de pico de hasta un 50%.

El tratamiento químico seguido ha consistido en introducir al electrodo de trabajo en una solución saturada de CO_3NaK a 80 °C durante unos minutos, lavando posteriormente con agua destilada. A continuación se trata con ClH (1:1) a ebullición durante unos segundos, para lavar después con abundante agua xdestilada.

IV.- APLICACION AL ANALISIS DE MUESTRAS REALES

IV.1.- Análisis de muestras de mineral de Uranio.-

Se ha aplicado el método de determinación propuesto, al análisis de diversas muestras reales de mineral de uranio, al objeto de comprobar de una manera exhaustiva, la validez de este nuevo método en problemas de indudable interés analítico y tecnológico.

La necesidad de un método analítico que fuera preciso y exacto y que consiga límites de detección bajos, nos ha inducido a aplicar la coulombimetría a potencial controlado, como el método más idóneo entre todos los estudios en la presente memoria.

La posibilidad de determinar microgramos del analito en un tiempo razonablemente corto, mediante el empleo de un macroelectrodo de malla de platino, así como la necesidad de muy pequeño volumen de muestra problema, aconsejan el empleo sistemático de este procedimiento en el análisis de los diversos problemas reales.

Se ha partido de unas muestras de referencia, que la División de Química Analítica de la Junta de Energía Nuclear ha preparado con distintas concentraciones de uranio, y que están especialmente recomendadas para la puesta a punto de diversos métodos analíticos, así como para el control de calidad de los análisis de rutina en que se emplean los citados métodos.

Según se ha expuesto anteriormente en el apartado referente a interferencias, el método de análisis propuesto no tiene una elevada selectividad, por lo que parece acertado pensar, que otros elementos capaces de formar, en medio ácido, ferrocianuros insolubles y que estén presentes en la muestra, constituirán una serie di

ficultad a la hora de realizar la determinación cuantitativa del uranio que como microconstituyente se encuentra presente en la misma. Es por esta razón por lo, que se ha escogido el método de extracción líquido-líquido como el más apropiado para la separación del elemento a determinar de los demás iones interferentes.

Es este un procedimiento de separación rápido y seguro como lo demuestra su empleo prácticamente sistemático en la determinación de uranio por métodos espectrofotométricos, con análogas dificultades a la de nuestro caso, por la poca selectividad de los reactivos cromogénicos utilizados (136) (137) (138).

De todos los procedimientos descritos en la bibliografía, hemos seguido aquel que permite la reextracción del uranio de la fase orgánica a un medio acuoso, ya que es en este medio, en el que se ha realizado el estudio de la reducción del ión hexacianoferrato (III) en presencia del catión uranilo, y a partir de cuyas curvas intensidad-potencial hemos deducido la posibilidad de llevar a cabo la determinación coulombimétrica del mismo.

Se ha procedido a la extracción del uranio en forma de nitrato, que es soluble en éter etílico y en otros disolventes oxigenados.

La extracción del uranio se mejora agregando un agente que tenga un efecto salino desplazante. Este efecto salino del tipo Setchenow, contribuye al aumento de la extracción del uranio por la fase orgánica, cuando se agrega en gran concentración un electrolito que tiene un ión común con la especie extraída, tal como el nitrato de litio o de aluminio, los cuales aumentan la concentración del ión nitrato tanto directa ((disminuyendo de este modo

la disociación del nitrato de uranilo(como indirectamente (captando moléculas de agua para hidratar el catión de la sal), resultando de esta manera el catión uranilo cuantitativamente extraído de sus disoluciones en medio ácido nítrico (139) (140).

Las muestras de diversas procedencias, fueron inicialmente sometidas a molienda, empleando para ello - un molino de muela de carborundo, repitiéndose esta operación las veces necesarias hasta conseguir que toda la muestra pase por tamices de 200 mallas Teyler.

Una vez tamizada toda la muestra se pasa ésta a un homogeneizador en Y Petterson-Kelly donde se mantiene 24 horas.

La totalidad de la muestra homogeneizada se - distribuye en lotes iguales de 100 gr, que convenientemente precintados quedan preparados para su ulterior análisis.

Un lote de cada tipo de muestra preparado en las condiciones descritas anteriormente por la División de Química y del Medio Ambiente de la J.E.N., fué analizado por nosotros, según el procedimiento experimental - que se expone a continuación.

Ataque de la muestra

Se pesaron cantidades de muestra de 3 a 6 gr, según la concentración de U_3O_8 en el mineral empleado, - previamente desecada en estufa a 110 °C hasta peso constante, lo cual supone unas dos horas de tratamiento.

Se ataca la muestra a continuación con 80 ml de ácido nítrico (1:1) durante cuatro horas en placa calefac

hora, manteniendo los vasos tapados con vidrios de reloj durante el ataque para evitar proyecciones, reponiendo el volumen de ácido en caso necesario.

Una vez finalizado el ataque, y dependiendo de cada tipo de muestra, se observa que una cantidad apreciable de otros minerales constituyentes no se han disuelto, como cuarzo, productos arcillosos y otros minerales secundarios que solo son parcialmente atacados. Se filtra a través de un papel banda blanca Scheleicher Schull 5892, lavándose posteriormente con pequeños volúmenes de agua destilada, hasta un volumen aproximado final de 150 ml.

Se concentra la muestra por calefacción suave hasta consistencia siruposa, y finalmente se añade ácido nítrico concentrado hasta una concentración final en el mismo del 5%, aforando a 25 ml con agua destilada.

La extracción del uranio, que en forma de nitrato se encuentra convenientemente diluido, se realiza con metil-isobutil-cetona mediante el efecto salino desplazante de Setchenow.

Este elevado efecto salino se consigue en nuestro caso mediante una solución que contiene 940 gr. de nitrato de aluminio, 30 gr. de ácido tartárico y 130 ml. de hidróxido amínico (1:1) en un litro (141).

De la solución de ataque preparada, según describimos anteriormente en medio ácido nítrico al 5% se toman alícuotas de 2 ml en un embudo de decantación de 100 ml, al que se añaden 3 ml de agua destilada y 15 ml de la solución salina preparada anteriormente. A continuación se añaden 20 ml de metil-isobutil-cetona y se agita durante tres minutos. La nítida separación de las dos fases se consigue en pocos minutos.

En las muestras con un contenido en Fe_2O_3 no superior al 1%, es suficiente este único paso para conseguir la extracción selectiva y cuantitativa del uranio presente en la muestra tomada. Cuando el porcentaje de hierro es superior, la realización de ensayos cualitativos en la fase orgánica, confirman la presencia del ión férrico, lo cual indica que al menos parte de este ión interferente se ha extraído conjuntamente con el uranio, por lo que es necesaria una segunda reextracción en la fase orgánica. Para lo cual, y una vez separada esta, se le añaden otros 10 ml de la solución salina agitándose posteriormente durante tres minutos.

Con esta segunda extracción se consigue una separación selectiva del uranio presente en la muestra, aún en presencia de porcentajes de hierro treinta veces superiores.

La determinación culombimétrica del uranio extraído exige que éste se encuentre en medio acuoso por lo que se intentó eliminarlo de la fase orgánica por evaporación de ésta y posterior disolución del residuo en el medio acuoso apropiado.

La puesta en práctica de este procedimiento no conllevó resultados satisfactorios, ya que no se consiguió que la disolución fuese cuantitativa por dificultades en el tratamiento físico de la misma, originándose errores por defecto, por lo que se intentó la reextracción a un medio acuoso directamente de la fase orgánica. En efecto, la baja solubilidad de la metil-isobutil-cetona en agua 1,9 gr/l (142), y el hecho que el uranio se encuentre en forma de nitrato, garantizan la posibilidad de que este se reextraiga y pueda ser determinado culom-

bimétricamente.

El método seguido consistió en extraer el uranio de la fase orgánica con fracciones de 2,5 ml de agua destilada, hasta un aforo final de 10 ml. La agitación - fué en todos los casos de cinco minutos, consiguiéndose la separación nítida de las dos fases en espacios no superiores a los diez minutos.

El medio y la concentración del catión uranilo UO_2^{2+} en estos momentos las adecuadas para su determinación cuantitativa por vía coulombimétrica, por lo que es a partir de esta disolución de trabajo sobre la que se ha procedido a su determinación como se expone seguidamente - para cada una de las muestras analizadas.

IV.1.1.-

Patrón nº 1: Mineral de Uranio de Estados Unidos.

Referencia O.I.E.A.- 3. Carnotita (Es-
tados Unidos) Lote Nº 115.

Se trata de una arenisca feldespática minera-
lizada en vanadato amónico, con cuarzo, ortosa y plagio-
clases como minerales primarios esenciales y circón y
turmalina como accesorios.

El análisis espectrofotométrico con sulfocia-
nuro amónico como reactivo cromogénico del uranio que con-
tiene, da como valor promedio de cincuenta y seis deter-
minaciones independientes sobre muestra desecada hasta -
peso constante a 110 °C, de 0,326 \pm 0,001 % de uranio ex-
presado como U_3O_8 .

El análisis espectroquímico de la muestra(&)
dió los siguientes resultados.

Determinaciones semicuantitativas

B_2O_3	0.003 %	SrO	0.04 %
BaO	0.04 %	CuO	0.02 %
Cr_2O_3	0.004 %	MnO	0.09 %
K_2O	2.5 %	P_2O_5	0.1 %
SiO_2	80 %		

(&) Efectuado por el grupo de Espectroscopía de la Divi-
sión de Química de la Junta de Energía Nuclear a
quien se hace presente aquí el oportuno reconocimien-
to.

Determinaciones cuantitativas

Al_2O_3	6.0 %	TiO_2	0.33 %
CaO	0.55 %	V_2O_5	0.58 %
MgO	1.2 %	Fe_2O_3	0.5 %
Na_2O	1.05 %		

De este patrón se hicieron determinaciones independientes en dos muestras de 4.4430 gr. del mismo, - desecado a 110 °C hasta peso constante.

Las dos muestras fueron atacadas convenientemente, según el proceso descrito con anterioridad y - aforadas a un volumen final de 25 ml, con lo que la concentración en uranio es en este punto de 632 $\mu\text{gU/ml}$ en un medio ácido nítrico al 5% (vv/v).

Se tomaron alícuotas de 2 ml en un embudo de - decantación de 100 ml al que se añaden 3 ml de agua destilada, 15 ml de la solución salina extractante y 20 ml de metil-isobutil-cetona. Se agita a continuación durante tres minutos.

Una vez separadas las dos fases, la capa superior que contiene el uranio, se somete a sucesivas extracciones con fracciones de 2,5 ml de agua destilada agitando durante cinco minutos en cada caso y aforando a un volumen final de 10 ml.

La concentración de uranio en esta disolución es de 126,6 $\mu\text{g U/ml}$ que puede considerarse como óptima para su determinación coulombimétrica. En efecto, el uranio contenido en alícuotas de un ml se determinó según el procedimiento descrito con anterioridad (III.19.1), en unas condiciones de trabajo en las que 10.000 mg de

área de papel obtenida equivalen a 0,003 culombios. Los resultados obtenidos para la muestra Nº 1 se recogen en la siguiente tabla

TABLA LXXXIII

MUESTRA Nº 1

<u>Peso del Area obtenida (mg)</u>	<u>Culombios Equivalentes</u>	<u>µg de Uránio encontrados</u>	<u>% U_3O_8</u>
126,81	0,0380	125,1	0,421
127,27	0,0381	125,5	0,422
125,90	0,0376	124,2	0,417
126,83	0,0379	125,2	0,421
124,98	0,0373	123,3	0,414

El porcentaje promedio encontrado en U_3O_8 es de 0,419, con una desviación típica de 0,004. La desviación standard relativa es inferior al 1 %.

El valor medio encontrado para el contenido de uranio en la muestra de 0,419 \pm 0,005 %, representa con respecto al considerado como verdadero una diferencia del 1,6% por defecto,, con un error estandar relativo del 0,85 %.

El intervalo de confianza se ha calculado según $\pm t_s/N^{1/2}$, siendo t el factor de Student, que se calcula según los grados de libertad en cada caso, y para un nivel de confianza considerado del 95%. Se la desviación standard y N el número de determinaciones.

TABLA LXXXIV

MUESTRA Nº 2

<u>Peso del Area obtenida (mg)</u>	<u>Culombios Equivalentes</u>	<u>µg de Urenio encontrados</u>	<u>%U₃O₈</u>
126,99	0,0380	125,1	0,421
125,90	0,0376	124,2	0,417
127,00	0,0380	125,1	0,421
126,11	0,0377	124,1	0,417
127,44	0,0381	125,4	0,421

El porcentaje medio encontrado es de 0,419%, con una desviación típica de 0,003. El coeficiente de variación es inferior al 1%.

El valor medio encontrado de 0,419 \pm 0,004% representa con respecto al considerado como verdadero una diferencia del 1,6% por defecto con un error standard relativo del 0,64 %.

IV.1.2.-

Patrón Nº 2: Mineral de Uranio de Australia.

Referencia O.I.E.M.-4. Pechblenda (Australia) Lote Nº 242.

Se trata de una pizarras clorítica formada fundamentalmente por cuarzo, sevicita, clorita y biotita. Está mineralizada por magnetita, pirita y pechblenda, sin otros minerales secundarios de uranio.

El análisis espectrofotométrico con sulfocianuro amónico como reactivo cromogénico da un valor medio

sobre 56 determinaciones independientes de muestra desecada hasta peso constante a 110 °C, de $0,381 \pm 0,001$ % de U_3O_8 .

El análisis espectroquímico de la muestra dió los siguientes resultados.

Determinaciones semicuantitativas

B_2O_3	0,05 %	Ga_2O_3	0,005 %
BaO	0,03 %	Li_2O	0,02 %
Cr_2O_3	0,006 %	NiO	0,04 %
CoO	0,004 %	PbO	0,1 %

Determinaciones cuantitativas

Al_2O_3	16,5 %	Na_2O	0,18 %
CaO	0,52 %	P_2O_5	0,54 %
CuO	0,02 %	SiO_2	58,00 %
K_2O	1,40 %	TiO_2	0,81 %
MgO	10,60 %	V_2O_5	0,09 %
MnO	0,35 %	Fe_2O_3	12,80 %

De este patrón se llevaron a cabo determinaciones independientes de dos muestras iguales de 3,6861 gr desecadas previamente hasta peso constante a 110 °C. Las muestras fueron atacadas según el procedimiento establecido, siendo aforadas a 25 ml, en un medio ácido nítrico al 5%, con lo que su concentración en uranio es de 474 μg U/ml.

El procedimiento experimental seguido para la extracción del uranio contenido en alícuotas de 2 ml de solución anterior, ha sido el mismo que el descrito para

el patrón N° 1, si bien en este caso la gran concentración de Fe_2O_3 presente en la muestra, aconseja someter a la fase orgánica que ha separado al uranio, a una segunda extracción con solución salina. Para ello se agita la dicha fase orgánica con 10 ml de solución salina, durante tres minutos, con lo que todo el hierro es reextraído a la fase acuosa, resultando el uranio selectiva y cuantitativamente separados de este ión interferente.

Por sucesivos tratamientos con volúmenes de 2,5 ml de agua destilada hasta un aforo final de 10 ml, se consigue el paso del uranio al medio acuoso.

En alícuotas de 2 ml de esta solución de trabajo, se determina coulombimétricamente el uranio, según el procedimiento y condiciones descritas anteriormente (III.20.1). Los resultados obtenidos para los 189,6 μg de uranio determinados en cada caso, se recogen en las tablas siguientes

TABLA LXXXV
MUESTRA N° 1

<u>Peso del Area obtenida (mg)</u>	<u>" Culombios Equivalentes</u>	<u>μg de Uranio encontrados</u>	<u>$\% \text{U}_3\text{O}_8$</u>
190,80	0,0572	188,4	0,378
187,15	0,0561	184,8	0,371
187,93	0,0563	185,6	0,372
188,45	0,0464	186,1	0,373
189,09	0,0567	186,8	0,375

El porcentaje medio encontrado en U_3O_8 es de 0,373 %, con una desviación típica de 0,003 . La desviación standard relativa es inferior al 1%

El valor medio encontrado para el contenido de uranio en la muestra, de $0,373 \pm 0,001$ %, presenta con respecto al considerado como verdadero un error relativo del 2,0 % por defecto.

TABLA LXXXVI

MUESTRA Nº 2

Peso del Area obtenida (mg)	Culombios Equivalentes	μg de Uranio encontrados	% U_3O_8
188,19	0,0564	185,7	0,372
190,80	0,0572	188,4	0,378
189,08	0,0567	186,8	0,375
188,00	0,0563	185,4	0,372
182,22	0,0545	179,4	0,359 *

* Valor rechazado

El porcentaje medio encontrado en U_3O_8 es de 0,374 %, con una desviación típica de 0,003. La desviación standard relativa es inferior al 1%.

El valor medio encontrado para el contenido en uranio de la muestra de $0,374 \pm 0,003\%$, representa con respecto al considerado como verdadero una diferencia del 1,8% por defecto.

IV.1.3.-

Patrón Nº 3: Mineral de Uranio de España:

Referencia O.I.E.A.-1, Torbenita (Andújar)

Lote Nº 133.

Se trata de una arcilla mineralizada en torbenita, con cuarzo, pirita y calcosina como especies mineralógicas fundamentales y limonita con especie secundaria.

El análisis espectrofotométrico, empleando sulfocianuro amónico como reactivo cromogénico, da un valor sobre 56 determinaciones independientes de muestra desecada hasta peso constante a 110 °C de $0,318 \pm 0,005$ %.

El análisis espectroquímico de la muestra dió los siguientes resultados

Determinaciones semicuantitativas

B_2O_3	0,02 %	MnO	0,02 %
BaO	0,03 %	NiO	0,001 %
BeO	0,003%	PbO	0,008 %
Cr_2O_3	0,001%	SnO	0,003 %
Ga_2O_3	0,002%	TiO ₂	0,04 %
Li_2O_3	0,06 %	V ₂ O ₅	0,008 %

Determinaciones cuantitativas

Al_2O_3	4,5 %	Na ₂ O	0,07 %
CaO	0,078%	SiO ₂	76,0 %
CuO	0,24 %	Fe ₂ O ₃	10,0 %
MgO	0,15 %		

De este patrón se hicieron determinaciones independientes de dos muestras iguales de 5,7340 gr, previamente desecadas hasta peso constante, a 110 °C.

La presencia de hierro como macroconstituyente en esta muestra, en una proporción treinta veces mayor que la del uranio, aconseja un tratamiento de la misma, análogo al empleado con el patrón Nº 1.

En efecto una vez convenientemente atacada la muestra según el procedimiento establecido, se aforó a 25 ml con ácido nítrico al 5% (v/v), siendo la concentración de uranio en la misma de 600 µg U/ml.

Alícuotas de esta solución de 2 ml fueron sometidas a la doble extracción ya descrita, para proceder finalmente a la determinación culombimétrica del uranio presente, de manera que la cantidad a determinar en cada caso fué de 120 µg.

Los resultados obtenidos para cada muestra fueron:

TABLA LXXXVII
Muestra Nº 1

<u>Peso del Area obtenida (mg)</u>	<u>Culombios Equivalentes</u>	<u>µg de Uranio encontrados</u>	<u>%U₃O₈</u>
120,44	0,0361	118,8	0,314
119,38	0,0357	117,1	0,310
119,66	0,0358	117,5	0,317
121,06	0,0362	119,4	0,320
129,00	0,0386	127,2	0,341 *

* Valor rechazado

El porcentaje medio encontrado en U_3O_8 es del 0,315 %, con una desviación típica de 0,004 y una desviación media de 0,002. La desviación standard relativa es inferior al 1%.

El valor medio encontrado en U_3O_8 es de $0,315 \pm 0,006$, y representa un error relativo con respecto al considerado como verdadero del 0,9% por defecto.

TABLA LXXXVIII

MUESTRA Nº 2

Peso del Área obtenida (mg)	Culombios Equivalentes	µg de Uranio encontrados	% U_3O_8
120,44	0,0361	118,8	0,314
119,08	0,0357	117,4	0,310
119,66	0,0358	117,8	0,311
121,36	0,0363	119,4	0,315
119,39	0,0357	117,5	0,310

El porcentaje medio encontrado en U_3O_8 es de 0,312 %, con una desviación típica de 0,002. La desviación standard relativa inferior al 1%

El valor medio encontrado de $0,312 \pm 0,001$ %, presenta con respecto al considerado como verdadero un error relativo por defecto del 1,8 %.

Como se observa de los diferentes resultados obtenidos para la concentración de uranio en las tres muestras analizadas, estos son siempre inferiores a los correspondientes porcentajes certificados, lo cual nos induce a pensar en la posibilidad de errores sistemáticos, esto es, errores independientes del azar y que se producen siem

pre en el mismo sentido..

Para discernir si se trata de un error accidental o sistemático hemos seguido el procedimiento descrito por LACROIX (143). Sea X el dato analítico que va a ser evaluado. Se realizan N determinaciones que conducen a un resultado medio \bar{X} , en una desviación standard S .

Se calculan d y t_{exp} según:

$$d = X - \bar{X} \quad \text{y} \quad t_{\text{exp}} = \frac{d}{S}$$

A continuación se consultan los valores de t de Student, según los grados de libertad correspondientes y el nivel de riesgo.

Si t_{exp} es inferior a t , el método se considera correcto y se puede proseguir el examen.

Se calculan a continuación la desviación típica de la media S_m y un nuevo valor t_{exp} según:

$$S_m = \frac{S}{N^{1/2}} \quad \text{y} \quad t_{\text{exp}} = \frac{d}{S_m}$$

Se compara este nuevo valor t'_{exp} con el correspondiente valor de t de la tabla Student.

Si t'_{exp} es inferior a t , la diferencia no es significativa, no habiendo por lo tanto error sistemático.

Si t'_{exp} es superior a t , hay un error sistemático que es igual a d , y que hay que tener en cuenta en la expresión de los resultados.

Los términos anteriormente descritos se recogen en la siguiente tabla, estando el estadístico de Student tomado para un nivel de confianza del 95%

	<u>PATRON Nº 1</u>	<u>PATRON Nº 2</u>	<u>PATRON Nº 3</u>
d	0,007	0,006	0,008
t _{exp}	1,75	2,00	2,66
t	2,78	2,78	2,78
t' _{exp}	3,91	6,66	5,97
sesgo	1,6 %	1,8 %	2,0 %

Observamos pues, que los resultados obtenidos en la determinación de uranio presente en estos tres patrones, según el procedimiento descrito sufren un error sistemático promedio por defecto, del 1,8%.

Dado que la determinación coulombimétrica del uranio no presenta este tipo de error según se vió en el correspondiente apartado referente a patrones artificiales, se podía pensar que la extracción del uranio no tuviese un rendimiento del 100%, si no que aproximadamente un 2% del uranio presente en la muestra no se extraiga en la metil-isobutil-cetona en nuestras condiciones de trabajo, lo cual explicaría este error sistemático por defecto, que habrá que tener en cuenta a la hora de expresar los resultados.

IV.2.- Análisis de muestras de Circonio

Se ha procedido a la determinación del circonio presente en una muestra de zircón o silicato de circonio natural, que es su mineral mas importante. En este caso, se trata de un zircón micronizado empleado como aditivo refractario en la fabricación industrial de frenos para automóviles.

El problema principal en el análisis de muestras naturales de circonio, es conseguir su perfecta disolución debido a la extrema insolubilidad y carácter refractario de casi todas sus sales.

En la muestra que nos ocupa este problema queda suavizado por el pequeño tamaño de la partícula del - zircón micronizado que permite un más fácil ataque en su fusión alcalina oxidante con peróxido sódico.

Las normas para la disgregación del silicato de circonio que hemos seguido, son las recomendadas por AFNOR en sus técnicas de ensayo particulares para materias primas.

La muestra con unos porcentajes certificados de 36,80 % en SiO_2 y 62,90 % en ZrO_2 nos decidieron a realizar la determinación coulombimétrica del circonio, directamente del problema disuelto y convenientemente diluido, sin necesidad de proceder a ningún tipo de separación previa del analito.

IV.2.1.- Determinación de circonio en un zircón micro- nizado.

En un crisol de níquel se pesaron 250,00 mg de muestra previamente desecada a 110°C durante una hora.

Se añaden a continuación 2,5 gr. de peróxido sódico, que se mezclan íntimamente con la muestra a disgregar con ayuda de una varilla de vidrio y se lleva la mezcla a una mufla a 500°C durante una hora. Es conveniente homogeneizar la masa del crisol periódicamente - inclinándolo de derecha a izquierda, comprobando al finalizar la fusión que no se encuentran partículas sólidas en la masa líquida, siendo esta la indicación más segura de que el ataque se ha llevado a cabo correctamente. Dejar enfriar.

Cuando el crisol está tibio, se introduce con gran precaución en un vaso de precipitados de 250 ml que contiene 50 ml de agua caliente. Acabar de arrastrar las últimas porciones adheridas al fondo del crisol con la ayuda de una varilla de vidrio.

Se concluye la limpieza del crisol, siempre dentro del vaso de precipitados, por tratamiento con pequeños volúmenes de agua caliente para enjuagarlo finalmente a fondo con la ayuda de un frasco lavador.

A continuación se añaden a la solución unas gotas de ácido sulfúrico concentrado hasta que cese la efervescencia, calentando suavemente para facilitar la disolución de los carbonatos. La disolución debe quedar transparente en este punto si bien, puede filtrarse eventualmente.

La muestra se lleva posteriormente a sequedad sobre un baño de arena. Se pulveriza el residuo obtenido con un agitador plano, añadiendo a continuación 20 ml de ácido sulfúrico concentrado que se deja actuar durante media hora.

La solución resultante se trata con 50 ml de agua hirviendo que contiene 10 mg de gelatina. Este tratamiento se hará poco a poco y con agitación continua, ya que existe un gran peligro de proyecciones. Continuar la agitación durante otros cinco minutos y filtrar a través de un papel Schleicher Schull 5893 banda azul. Lavar cuidadosamente el precipitado con agua hirviendo.

El filtrado que contiene el circonio, se concentra hasta unos 50 ml, transvasándose posteriormente a un matraz de 100 ml donde se afora con agua destilada.

La dilución a diez veces de esta solución, constituye la de trabajo y en alícuotas de 1 ml se ha llevado a cabo la determinación coulombimétrica del circonio presente, según el procedimiento y modo operatorio ya descrito en III.20.2.

En las condiciones de trabajo establecidas el peso de 10,02 mg en el área obtenida equivalen a 1,2 mC.

Los resultados obtenidos en la determinación de seis alícuotas conteniendo 116,4 μg de Zr, según el porcentaje certificado de 62,90 % como ZrO_2 , han sido:

TABLA LXXXIX

<u>Peso del Area obtenida (mg)</u>	<u>Culombios Equivalentes</u>	<u>µg de Circonio encontrados</u>	<u>%ZrO₂</u>
345,10	0,0413	117,2	63,28
344,90	0,0413	117,1	63,22
347,51	0,0416	118,0	63,71
348,00	0,0416	118,2	63,81
346,60	0,0415	117,7	63,55
348,37	0,0417	118,3	63,87

Con un porcentaje promedio de 63,57 %. La desviación estandard es de 0,27 , con un error relativo del 1,06 % por exceso con respecto al considerado como verdadero.

El porcentaje encontrado de 63,57 \pm 0,28 %, nos indica que todos los resultados obtenidos son superiores al valor certificado, lo cual nos induce a pensar en la posible perturbación de otro elemento que se determine conjuntamente.

El hecho de que la solución que recoge la muestra una vez atacada, sea de color verde, nos hizo prever la posibilidad de que algo de níquel procedente del ataque del crisol por el peróxido de sodio haya pasado a la disolución y que según se vió en el apartado III.16, correspondiente a interferencias, conduciría a errores sistemáticos por exceso.

En la bibliografía especializada, se reconoce que los crisoles de níquel son ventajosos en las fusiones con peróxido de sodio, si bien no hay metal que no

sea afectado por el peróxido de sodio fundido (129).

Dado que el níquel carece de buenos complejantes a nuestro pH de trabajo, se ha resuelto el problema por separación directa del circonio como óxido hidratado.

El procedimiento es paralelo al descrito anteriormente. La fusión se realiza en la misma forma y con idénticas precauciones. Una vez que se ha conseguido la perfecta disolución de los carbonatos, la solución se concentra hasta unos 80 ml en baño de arena, añadiendo a continuación amoníaco concentrado hasta alcalinidad. La solución se torna azulada y aparece un precipitado blanco y denso de $Zr(OH)_4$.

Una vez frío, se filtra a través de un papel Scheleicher Schull banda azul, lavando posteriormente el precipitado con agua destilada a la que se han añadido unas gotas de amoníaco.

Finalmente el residuo se trata con porciones de 5 ml de NO_3H 1N hasta su perfecta disolución, que se consigue sin dificultad, si se ha tenido la precaución de no dejar al óxido hidratado del circonio largo tiempo sin atacar.

El problema se afora finalmente a 100 ml con agua destilada.

Se toma 1 ml de esta solución que se afora convenientemente a 10 ml con NO_3H 1N. En alícuotas de 1 ml de esta solución se ha procedido a la determinación coulombimétrica según el procedimiento y condiciones expuestas anteriormente.

Los resultados obtenidos para una muestra de

277,23 mg, previamente desecada a 110 °C hasta peso constante, se recogen en la siguiente tabla en la que seis alícuotas conteniendo cada una 192 ug de circonio según el valor certificado de 62,90 % en ZrO_2 .

TABLA XC

Peso del Area obtenida (mg)	Culombios Equivalentes	µg de Circonio encontrados	% ZrO_2
380,00	0,0455	129,1	62,84
386,61	0,0458	129,9	63,23
378,60	0,0453	128,6	62,60
381,52	0,0456	129,5	63,04
383,90	0,0459	130,4	63,47
382,8	0,0458	130,0	63,28

El porcentaje promedio es de 63,07 %, con una desviación standard de 0,31.

El resultado obtenido de $63,07 \pm 0,31$ % es un 0,8% más bajo que el obtenido para esta misma muestra - por el procedimiento anterior. Este hecho puede atribuirse sin duda a la ausencia de níquel en las disoluciones de trabajo, confirmada cualitativamente por la ausencia de reacción en todos los casos con dimetilglioxima.

El valor promedio del ZrO_2 obtenido, con un - error relativo del 0,3 %, así como el intervalo de confianza obtenido para un nivel de riesgo del 5%, permite concluir que el método que se propone puede ser empleado en la determinación de circonio en este tipo de muestras.

IV. 3.- Análisis de muestras de mineral de Torio

Los minerales de torio son extraordinariamente raros. La monacita es cuantitativamente la mena más importante tanto del torio como de elementos de tierras raras. Químicamente es un ortofosfato de elementos de las tierras raras, principalmente los de bajo número atómico. El torio está normalmente presente en proporciones variables que pueden llegar hasta 29% como ThO_2 . Pequeñas cantidades de aluminio, titanio, circonio, uranio y plomo suelen acompañarlo. Neodímio, praeodímio, samario y niobio suelen aparecer como otros micro-constituyentes.

El análisis global de una monacita (144) se hace en dos partes: (I) el examen del mineral monacita en sí mismo, que se identifica como la fracción soluble en ácido sulfúrico concentrado y caliente, (II) el examen de otros minerales (fracción inatacada por el ácido sulfúrico); esta fracción generalmente contiene calcio, magnesio, hierro, aluminio, circonio (hafnio) y ocasionalmente cromo, niobio y tántalo.

El torio ha sido determinado directamente de una monacita por fluorescencia (145) y por métodos radioquímicos (146). Una vez disuelto se ha determinado gravimétricamente como iodato (147) o como oxalato (148).

En muestras con muy bajo contenido en torio se ha aplicado su determinación espectrofotométrica, siendo la torina el más satisfactorio de todos los reactivos para la determinación colorimétrica de torio (149), especialmente cuando se combina con la cromatografía de intercambio iónico (150). Las graves interferencias que Fe(III) , U(VI) y Ni(II) presentan, recomiendan la extrac-

ción previa del torio por medio de disolventes adecuados. El procedimiento que más partidarios presenta es el que emplea el óxido de mesitilo (4-metil-3-pentem-2-ona) como extractor del torio en forma de nitrato, con la ventaja, de que el torio puede volver a pasar a la fase acuosa, por simple agitación con agua (151). El torio se separa así de casi todos los elementos, en particular de las tierras raras, y solo se extraen conjuntamente Bi(III), Po(IV), Zr(IV), U(VI) y trazas de berilio y hierro(152), Tanto el Zr(IV) como el Fe(III) pueden ser complejados - con ácido tartárico.

La extracción se facilita por adicción a la solución acuosa de grandes cantidades de nitrato de aluminio o litio (efecto salino de SETCHENOW), lo que permite la extracción de trazas de torio (10^{-4} ppm).

IV.3.1. Determinación de torio en una monacita.

La muestra sobre la que se ha procedido a determinar su contenido en torio es una monacita, con un porcentaje certificado de 1,130% como ThO_2 . Se trata del patrón número 79 del N.B.L. (&), con una concentración en U_3O_8 del 0,04% como impureza más característica.

La muestra fué atacada según el método descrito por Chung y Riely (144), mediante una disgregación ácida, empleando en este caso ácido sulfúrico concentrado.

Para ello, y en un crisol de platino se pesaron 0,50000 gr de muestra, que previamente había sido finamente pulverizada y desecada a 110°C durante una hora.

Se añaden a continuación 2,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y se agita suavemente por rotación.

Se cubre el crisol de platino con una tapadera del mismo material y se calienta a 250°C en una placa calefactora durante tres horas.

Cuando el crisol está frío, se transvasa cuantitativamente su contenido a un vaso de 250 ml. que contiene unos 60 ml de agua, empleando para ello un frasco lavador de chorro fino.

Continuar la calefacción del vaso en la placa calefactora durante otros diez minutos hasta que la solución se aclare.

Se añade a continuación una pequeña cantidad de pulpa de papel y se agita durante algunos minutos.

(&) Proporcionado por la División de Química Analítica de la Junta de Energía Nuclear, a quién agradecemos la atención manifestada al conseguirlo.

Dejar enfriar y filtrar a través de papel de filtro Whatman número 542. El filtrado debe ser completamente claro.

Finalmente se lava el precipitado con unos 50 ml de agua destilada añadidos en pequeñas fracciones.

Posteriormente la disolución que contiene el filtrado y los líquidos de lavado se concentran por calefacción suave hasta unos 10 ml.

Una vez que la muestra disuelta está a temperatura ambiente, se añaden 5 ml de ácido tartárico 0,25M y a continuación 5 ml de ácido nítrico concentrado, aforándose seguidamente con agua destilada en un matraz adecuado a 50 ml.

A partir de la anterior disolución se ha procedido a la extracción del torio presente en la muestra.

Para ello se toman 10 ml de dicha solución que contiene el nitrato de torio. Se añaden 2 ml de ácido nítrico concentrado y 19 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Se extrae con 20 ml de óxido de mesitilo, agitando durante 30 segundos, una vez separada la fase orgánica se efectúa otra extracción en la solución salina restante. Se reúnen las porciones orgánicas y se lavan tres veces con porciones de 5 ml de una solución de lavado que contiene 380 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 170 ml de agua, a la que se añaden posteriormente 40 ml de ácido nítrico concentrado (153).

El torio se reextrae a solución acuosa por agitación con volúmenes de 2,5 ml de agua destilada, aforando finalmente a 10 ml.

En alícuotas de 1 ml de esta solución, se ha procedido a la determinación coulombimétrica del torio -

presente según el procedimiento y modo operatorio descrito en III.20.3.

Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente tabla, en la que se recogen los valores registrados en la determinación de 100 μg de torio, según el porcentaje certificado de la muestra a 1,130 % en ThO_2 . En nuestras condiciones de trabajo, 10,02 mg de peso de área obtenida equivalen a 3 mC.

TABLA XCI

<u>Peso del Area obtenida (mg)</u>	<u>Culombios Equivalentes</u>	<u>μg de torio encontrados</u>	<u>%ThO_2</u>
140,60	0,0421	101,2	1,143
141,00	0,0422	101,5	1,147
138,43	0,0414	99,6	1,125
139,96	0,0419	100,7	1,138
138,91	0,0415	99,9	1,130
141,67	0,0424	102,0	1,152

El valor promedio encontrado en el porcentaje de ThO_2 ha sido de 1,139% con una desviación standard de 0,01.

El valor promedio encontrado de 1,139 \pm 0,010% presenta un error relativo con respecto al considerado como verdadero del 0,8% y una desviación standard relativa del 0,71%.

El método que se propone, con un coeficiente de variación inferior al 1%, es lo suficientemente reproducible, exacto y preciso como para poder ser aceptado en la determinación de torio en muestras análogas a la ensayada.

V.- CONCLUSIONES

V.- Conclusiones.

I.- Se ha efectuado un estudio sistemático de las curvas intensidad-potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, obteniéndose ondas de difusión para cada uno de sus componentes, y siendo sus alturas proporcionales a la concentración, en disolución, de la especie electroactiva que las origina.

Mientras que el hábito de las curvas correspondientes a la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ coincide con el teóricamente previsto, el correspondiente a la reducción - del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sufre distorsiones, ya que en este caso la electromigración actúa contra la electrolisis, oponiéndose a ella.

II.- El estudio experimental por voltamperometría triangular cíclica del mencionado sistema, permite concluir que ambas especies llegan al electrodo por difusión, encontrándose perfectamente disueltas en el electrolito fondo.

En nuestras condiciones de trabajo, el sistema se comporta como moderadamente reversible. La reacción electroquímica de oxidación del ión ferrocianuro tiene lugar de una manera bastante rápida, mientras que la reducción del ferricianuro tiene lugar menos rápidamente.

A partir de los voltamperogramas correspondientes se ha calculado los coeficientes de transferencia α y β , estableciéndolos en 0,64 y 0,52 respectivamente, valor en concordancia con el obtenido por otros autores mediante métodos diferentes.

III.- La presencia de cationes metálicos capaces de formar ferrocianuros insolubles, favorece la reducción electroquímica del hexacianoferrato (III), aumentando el poder oxidante del mismo.

Se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de las curvas intensidad-potencial correspondientes a la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en presencia de U(VI), Zr(IV) y Th(IV), obteniéndose resultados de acuerdo con la afirmación anterior. Así, para todos ellos, y en las condiciones que se recogen en la Memoria, se obtienen corrientes de difusión proporcionales a su concentración en disolución, y desplazamiento de potenciales de acuerdo con la ley de Nernst. El estudio por voltamperometría cíclica confirma estos hechos, así como la posibilidad de llevar a cabo una oxidación de la sal insoluble generada electrolíticamente y depositada sobre el electrodo.

Se ha comprobado la influencia que sobre dichas curvas i-V presenta la acidez del medio, la clase y concentración del electrolito fondo, la naturaleza del electrodo de trabajo, la temperatura y concentración relativa de analito. A la vista de los hábitos obtenidos puede deducirse que es el medio ácido nítrico 0,1N, con NO_3K como electrolito fondo el más adecuado para el estudio de la electrorreducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Los electrodos de platino y grafito conducen, en este caso, a resultados prácticamente concordantes, mientras que el de aluminio registra corrientes residuales de mayor intensidad, así como un desplazamiento de la barrera de potencial correspondiente a la reducción del hexacianoferrato (III) añadido en exceso.

El aumento de la temperatura de trabajo desplaza los potenciales de la reacción hacia valores más oxidantes, al disminuir en estas condiciones el producto de solubilidad del sólido formado.

Cuando la concentración de catión es elevada, se produce el recubrimiento del electrodo con una película de ferrocianuro metálico, que altera profundamente su naturaleza, confiriendo a las curvas voltamperométricas un hábito semejante al producido por una "pasivación".

IV.- Se han aplicado las curvas intensidad-potencial, a la deducción de los Métodos Electroquímicos Indicadores Clásicos de detección del punto final, en la valoración de U(VI), Zr(IV) y Th(IV), por precipitación como ferrocianuros, empleando el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ como indicador electroquímico. De esta manera se han aplicado los métodos potenciométricos y amperométricos, en sus diversas modalidades, para conseguir la determinación precisa del punto de equivalencia.

V.- Las valoraciones potenciométricas a intensidad nula, con un electrodo indicador, han conducido a la determinación de dicho punto de equivalencia de una forma muy precisa. Así hemos podido valorar disoluciones de 5×10^{-4} ión-at-g/l con errores relativos inferiores al 1%. Al no circular intensidad por electrodo de trabajo, éste no se recubre de ningún tipo de depósito, lo que hace que se pueda aplicar a la determinación de elevadas concentraciones de catión, y que la reproducibilidad de los resultados sea por tanto satisfactoria.

Es posible la valoración de disoluciones de

$2,5 \times 10^{-5}$ ión-at-g/l de U(VI), 4×10^{-5} ión-at-g/l de Zr(IV) y 5×10^{-5} ión-at-g/l de Th(IV) respectivamente, con temperaturas de trabajo de 55°C , siendo la desviación standard relativa inferior al 5%.

Con el empleo de dos electrodos indicadores se consiguen análogos resultados. Hemos procurado utilizar aquellos electrodos cuyas curvas voltamperométricas correspondientes difieran mucho entre si, como es el caso de las obtenidas sobre aluminio con respecto a las registradas sobre platino y grafito. La pareja aluminio-platino parece ser la más adecuada para llevar a cabo esta determinación.

Cuando la valoración de U(VI) se realiza en ausencia de ión K^{+} , los puntos de equivalencia encontrados difieren de los obtenidos en su presencia, por lo que parece confirmarse la posibilidad de una estequiometría diferente para los compuestos formados.

VI.- Se han determinado también los distintos cationes mediante valoraciones potenciométricas a intensidad impuesta, empleando indistintamente uno o dos electrodos indicadores.

Hemos comprobado la actuación del electrodo indicador como ánodo o cátodo, ya que el punto de equivalencia se obtendrá por exceso o por defecto según sea ésta. A medida que la intensidad de trabajo se hace mayor, crece también el incremento de potencial obtenido en el punto de equivalencia, lo cual es en principio beneficioso, si bien aumenta paralelamente el error sistemático cometido, por lo que ha de llegarse a un compromiso entre ambos parámetros.

Las intensidades óptimas de trabajo resultan

see. de 4 μ A para la valoración de U(VI) y Zr(IV) y de 2 μ A para la del Th(IV).

La reproducibilidad en los resultados exige un tratamiento químico previo de los electrodos indicadores, ya que estos se recubren de una tenue capa de ferrocianuro metálico. La introducción en un baño alcalino y posteriormente en ClH 1:1 a ebullición, según se describe en la Memoria, garantizan que el estado de la superficie de los mismos será análoga al iniciarse cada valoración.

La estabilización del potencial determinado es muy rápida, por lo que se efectúan las valoraciones en intervalos no superiores a los 15 minutos.

Esta variante potenciométrica está especialmente indicada en la determinación de pequeñas concentraciones de catión.

VII.- Se ha comprobado la posible interferencia que pudiera ocasionar la presencia de otros cationes capaces de formar también ferrocianuros insolubles. Se ha intentado asimismo, encontrar los complejantes adecuados que eviten o minimicen ésta interferencia.

De esta forma, se han clasificado los interferentes de acuerdo con el porcentaje de error relativo que producen, cuando se encuentran en relación equimolar con el catión a determinar.

Para el caso del U(VI), no deben estar, en la solución a valorar ni Fe(II), ni Zn(II). Cuando es el Th(IV) el catión problema, éste no debe encontrarse en presencia de Hg(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), U(VI) ó Zr(IV). Análogamente ocurre para el Hg(II), Cu(II), Zn(II)

y U(VI) cuando es el $Zr(IV)$ el catión a determinar. En resumen podemos concluir, que las ferrocianurometrías no poseen una elevada selectividad, por lo que, en principio, su empleo parece quedar restringido al caso de compuestos muy puros, o procurar la extracción selectiva de los cationes objeto de análisis antes de iniciarse el mismo.

VIII.- Las valoraciones amperométricas han sido aplicadas asimismo en sus dos modalidades posibles. A partir de las curvas intensidad-potencial se han deducido las condiciones óptimas para realizar la amperometría a potencial controlado, con la que es posible la determinación de 4×10^{-5} ión-at-g/l. de los cationes analizados, con desviaciones standards inferiores al 4%. Los márgenes de aplicabilidad de esta técnica son muy estrechos.

Se ha llevado a cabo la determinación del punto de equivalencia mediante una amperometría a diferencia de potencial constante, estudiando la influencia de ésta sobre la precisión del método, obteniéndose los mejores resultados cuando dicha diferencia de potencial es de 20-50 mV. Para valores mayores, las curvas de valoración no concuerdan con las previstas teóricamente, como consecuencia de la "pasivación" del electrodo, que disminuye a su vez la reproducibilidad de los resultados.

IX.- Considerando las potenciometrías y amperometrías clásicas como casos particulares de una valoración a resistencia constante (siendo respectivamente el valor de ésta muy elevado y prácticamente nulo), hemos intentado un tipo de valoración intermedia, estudiando la in-

fluencia que sobre el hábito de la curva de valoración tiene la resistencia intercalada.

Para el caso de U(VI), el punto de equivalencia está mejor definido para $R = 10^6 \Omega$, que cuando ésta es igual a infinito ($10^{12} \Omega$). Cuando es el Zr(IV) el catión determinado, una resistencia de trabajo de $5 \times 10^6 \Omega$ permite la detección muy neta de dicho punto, ya que la simetría de la curva de valoración es máxima. En ambos casos se mejora la detección conseguida mediante la potenciometría clásica.

Los hábitos obtenidos en la valoración del Th(IV) son prácticamente análogos en todo el intervalo de resistencias empleadas.

X.- Mediante análisis clásicos y termogravimétricos se ha procedido a la determinación de la estequiometría de los diferentes productos obtenidos.

El análisis correspondiente, ha confirmado la fórmula que era de esperar a partir de los diferentes puntos de equivalencia encontrados. Así, la relación $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{U(VI)} = 3/4$, obtenida por los diversos métodos, confirman la formación del $[\text{Fe(CN)}_6]_3 (\text{UO}_2)_4 \text{K}_4$ en la precipitación del uranio. Cuando dicha valoración se efectúa en ausencia de ión K^+ , se obtiene una relación $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{U(VI)} = 1/2$ que corrobora los resultados obtenidos por vía clásica y que atribuyen la expresión $\text{Fe(CN)}_6 (\text{UO}_2)_2$ al producto obtenido en estas condiciones.

Para el caso de Zr(IV) se obtiene una relación $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Zr(IV)} = 1/3$, que parece confirmar, como $[\text{Fe(CN)}_6] [\text{Zr(OH)}_2] \text{OZr}$ el compuesto obtenido en las condiciones de trabajo.

La relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Th}(\text{IV}) = 1$, que se consigue en todos los medios estudiados, confirma como $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$ la fórmula más probable para el compuesto obtenido.

XI.- Mediante las curvas i - V , se han deducido los potenciales óptimos correspondientes a las corrientes límites en la determinación de los cationes $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ y $\text{Th}(\text{IV})$ por coulombimetría a potencial controlado.

La intensidad que circula por un macroelectrodo situado a dichos potenciales, será proporcional a la concentración del metal en disolución, de manera que el área (peso) encerrada por la curva de valoración, es equivalente de forma absoluta a la masa de analito.

En todos los casos es primordial el establecimiento de los límites de aplicación de la coulombimetría directa, ya que cuando la concentración catiónica a determinar es pequeña no se alcanza el producto de solubilidad para la formación del ferrocianuro insoluble, por lo que el punto de equivalencia se detecta con gran antelación. Dicho límite inferior ha sido situado en 30, 69 y 17 microgramos/ 50 ml para el $\text{U}(\text{VI})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ y $\text{Th}(\text{IV})$ respectivamente.

Por el contrario cuando dicha concentración es elevada, se produce el recubrimiento del electrodo de trabajo de una película del ferrocianuro insoluble que dificulta, la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, debiendo transcurrir más tiempo (área) para conseguir los mismos resultados, por lo que el intervalo de aplicación queda así limitado. Tal es el caso de 200, 248 y 140 μg / 50 ml

para el U(VI), Zr(IV) y Th(IV) respectivamente.

En definitiva, es éste el método más sensible y preciso de todos los efectuados en la realización de la presente Memoria. Los errores relativos dentro de dicho intervalo son inferiores al 1%, por lo que es el más idóneo en el análisis de muestras reales.

XII.- La electrogeneración del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se ha efectuado por reducción controlada de un exceso de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, aplicando al macroelectrodo de trabajo una corriente catódica de intensidad elevada. La esencia de la valoración exige que dicha corriente se invierta de una forma cuantitativa en la determinación del analito, lo cual se consigue en las condiciones de trabajo descritas en la Memoria.

La detección del punto final se ha puesto de manifiesto mediante una potenciometría a intensidad nula.

Se ha estudiado la influencia de la intensidad impuesta, así como la influencia del tiempo en las disoluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$. Se concluye que los mejores resultados se obtienen con el empleo de intensidades moderadas y disoluciones de ferricianuro recientemente preparadas.

Se ha aplicado la Estadística en el rango de concentraciones estudiadas, y que van de 1,25 a 15,0 mg/ 50 ml para el U(VI), 0,8 a 15 mg/50ml para el Zr(IV) y 1,25 a 15 mg/ 50 ml para el Th(IV). Para este último catión es recomendable la realización de estas valoraciones a 55°C, cuando su concentración es inferior a los 3 mg/50 ml.

Los errores relativos cometidos están englobados en el intervalo $\pm 1,0\%$, con desviaciones standards relativas de $\pm 1,5\%$.

El tratamiento químico del electrodo de trabajo es fundamental también en este caso.

XIII.- Basándonos en la propiedad que tienen los ferrocianuros metálicos de adherirse al electrodo que soporta la electrolisis, se ha procedido a la determinación de los cationes que originan dichos depósitos por redisolución anódica de los mismos.

Se han estudiado los posibles parámetros experimentales con alguna influencia sobre la intensidad de pico, así como en la reproducibilidad de los resultados, y que son:

- a) El potencial óptimo de electrodeposición.
- b) La velocidad óptima de barrido de potencial.
- c) El tiempo óptimo de electrodeposición.,

procediéndose finalmente a la construcción de la curva de calibrado $I_p = f(C)$.

En el caso de U(VI) se obtiene un amplio rango de concentraciones (47 - 238 ppm) en que es el área del pico (peso) la magnitud a relacionar con la concentración del U(VI) problema, es decir $S = f(C)$ en lugar de la intensidad de pico.

Los límites de determinación han sido establecidos en 1,2 0,9 y 1,0 ppm para el U(VI), Zr(IV) y Th(IV) respectivamente, mediante el empleo de un electrodo de $0,8 \text{ cm}^2$.

XIV.- Se ha aplicado satisfactoriamente el sistema electroanalítico propuesto a la determinación de los metales estudiados en diversas muestras reales. El método aplicado ha sido la coulombimetría a potencial controlado según las condiciones descritas en la Memoria.

El uranio ha sido determinado en una carnotita ($\% \text{U}_3\text{O}_8 = 0,426 \pm 0,001\%$, encontrado $0,419 \pm 0,004\%$), en una pechblenda ($\text{U}_3\text{O}_8 = 0,381 \pm 0,01\%$, encontrado $0,374 \pm 0,003\%$) y en una torbenita ($\text{U}_3\text{O}_8 = 0,318 \pm 0,005\%$, encontrado $0,315 \pm 0,001\%$).

Se ha establecido un error sistemático en el método de un 2% por defecto, atribuible a la no cuantitatividad en la extracción del U(VI).

El circonio se ha determinado en un zircón micronizado ($\text{ZrO}_2 = 62,90\%$, encontrado $63,07\%$) que permite asegurar que el método propuesto puede emplearse en la determinación de circonio en este tipo de muestras.

Por último, se ha obtenido el porcentaje de torio en una monacita ($\text{ThO}_2 = 1,130\%$, encontrado $1,139\%$) que confirma una vez más la validez del método.

La gran cantidad de iones interferentes presentes en estas muestras, aconsejó la extracción previa líquido-líquido del catión a determinar. Para ello nos hemos basado en el efecto salino desplazarse de Setchenow, que permite la extracción cuantitativa de los iones como nitratos.

VI.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) SIERRA JIMENEZ, F., SANCHEZ PEDREÑO, C.; Inf.Quim. Anal. Pura Aplic. Ind. 18, 129 (1964)
- (2) BELLOMO, A., DEMARCO, D.; CASALE, A.; Talanta 19 1236 (1972).
- (3) CONE, W.H.; CADY, L.C.; J. Am. Chem. Soc. 49 356 (1972)
- (4) KOLTHOFF, I.; PEARSA, A.; Ind. Eng. Chem. Anal. 14 147 (1932).
- (5) RICHARSON, M.R.; BRYSON, A.; Analyst 78, 367 (1953).
- (6) SIERRA, F.; HERNANDEZ ARTIGA, M.; HERNANDEZ CAÑAVATE, J.; Anales de Química 71, 303 (1975).
- (7) SIERRA, F.; HERNANDEZ ARTIGA, M.; HERNANDEZ CAÑAVATE, J.; Anales de Química 72, 221 (1976)
- (8) SIERRA, F.; HERNANDEZ ARTIGA, M.; HERNANDEZ CAÑAVATE, J.; Anales de Química 77, 460 (1976).
- (9) MASCINI, M.; PALLOZZI, F.; LIBERTI, A.; Anal. Chim. Acta 61, 107 (1972).
- (10) SMITH, A.; PEARSON, V.; Talanta, 14, 1333 (1967)
- (11) MUELLER, T.; ADAMS, R.N.; Anal. Chim. Acta 23, 467 (1960).
- (12) ELVINGP, J.; SMITH, D.L.; Anal. Chem. 32, 1849 - (1960).
- (13) KEKEDY, L.; MAKKAY, F.; Talanta 16, 1212 (1969)
- (14) HARTLEY, A.M.; LINGANE, J.J.; Anal. Chim. Acta 13 183 (1955).
- (15) KOSTROMIN, A.I.; BADKSHANOUR, M.; J. Anal. Chem. USSR 31, 1060 (1976)
- (16) TAKATAY MIYASHITA, H.; C.A. 67, 39908 k (1967).
- (17) VARADI, M.; PUNGOR, E.; Anal. Chim. Acta 80, 31 (1975).

- (18) KHAADDEV, V.; MASALOVA, L.; Tr. Gos. Univ. 288,
3 (1967); C. A. 68, 19197 p (1968).
- (19) FRITZCHE, H.; Anal. Chem. 35, 49 (1954).
- (20). KLEIBS, G.A.; Zhur. Neorg. Khim. 3, 2621 (1958)
- (21) MAGNO, F.; PILLONI, G.; Anal. Chim. Acta 41,
413 (1968).
- (22) PEDOROVA, T.S; SHVEDOVA, L.; Anal. Chem. USSR.
31(4), 669 (1976).
- (23) MORACHEVSKI, V.; J. Anal. Chem. USSR 15, 84(1960).
- (24) ESKEVICH, V.; KOMAROVA, L.; J. Anal. Chem. USSR
13, 381 (1958).
- (25) ZITTEL, H.; MILLER, F.J.; Anal. Chem. 36, 45
(1964).
- (26) SMIT, W. M.; KLINKHAMER, J.; Rec. Trav.Chim. 73
1009 (1961).
- (27) SYMPSON, R.; LARSEN, R.; MEYER, R.; Anal. Chem.
37, 58 (1961).
- (28) GOPALA RAO, G.; KANTARAO, P.; Talanta 11, 1031
(1964).
- (29) GALLAI, Z.; KALENCHUK, G.; J. Anal. Chem. USSR
16, 63 (1961).
- (30) DAVIES, W.; GRAY, W.; Talanta 11, 1203 (1964).
- (31) GOPALA RAO, G.; DIKSHITULU, L.; Talanta 10, 801
(1963).
- (32) NEWTON, H.; HUGHES, G.L.; J. Amer. Chem. Soc.
37, 1711 (1955).
- (33) BIRNBAVN, N.; EDMONS, S.; Anal. Chem. 32, 150
(1960).
- (34) KOBLIC, O.; Anal. Chem. 19, 1 (1955).
- (35) CALEY, E.R.; ROGERS, L.; J. Amer. Chem. Soc. 68,
2202 (1956).

- (36) PSZONICKI, L.; Talanta 13, 403 (1966).
- (37) ALMAGRO, V.; Energía Nuclear, Marzo-Abril, año XVIII, (1974).
- (38) BOOMAN, G.L.; HOLBROON, W.; Anal. Chem, 35 1973 (1963).
- (39) BOYD, C.M.; MENIS, O.; Anal. Chem. 33, 1016(1961)
- (40) GOODE, G.; HALL, G.; Anal. Chim. Acta 30, 109 (1964).
- (41) SKIYARENKO, I.; MIKHAILOW, V.; Zh. Anal. Khim. 27, 1991 (1972), C.A. 72, 51994 v(1972)
- (42) RECHNITZ, G.; SCRINIVASAWIK, A.; Anal. Chem. 36, 2417 (1964).
- (43) KENNEDY, J.H.; LINGANE, J.J.; Anal. Chim. Acta 18, 240 (1968).
- (44) JERCAN, E.; DINOIU, L.; Anal. Chim. Acta 50, 166 (1970).
- (45) BARRING, N.E.; JONSSON, G.; Anal. Chim. Acta 50 229 (1970).
- (46) ALONSO LOPEZ, J.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 57 B 733 (1961).
- (47) MILNER, J.; Wilson, J.; Electro Anal. Chem. 2 , 25 (1961).
- (48) KUSKICSH, J.; C.A. 73, 132373u (1973).
- (49) CAJA, J.; PRADVIC, V.; J. Electroanal. Chem. 8, 390 (1964).
- (50) KOLTHOFF, I.; JHONSON, R.; J. Electrochem. Soc. 98, 138 (1959).
- (51) ALMAGRO, V.; Anal. Real. Soc. Fis.,Quim. 65, 405 (1969).
- (52) PETROW, H.; LEVINE, V.; Anal. Chem. 39, 360(1967).

- (53) KAWAMURA, S.; KUROTAI, K.; Anal. Chim. Acta 56(3) 405 (1971).
- (54) BROOKES, A.; TOWNSHEND, A.; Analyst 95, 1131(1970).
- (55) BROOKES, A.; TOWNSHEND, A.; Analyst 95, 1135(1970)
- (56) NIKOLSHAYA, I.V.; MAKSIMOV, A.; J. Anal. Chem. USSR 31(5), 726 (1976).
- (57) KASAGIM, M.; BANKS, C.V.; Anal. Chim. Acta 31, 11 (1963).
- (58) SANCHO, J.; ALMAGRO, V.; PUJANTE, A.; J. Electro Anal. Chem. 11, 122 (1966).
- (59) CLRAK, R.T.; Analyst 85, 245 (1960).
- (60) RAFIQU, M.; RULFS, C.; ELVING, P.; Talanta 10, 827 (1963).
- (61) KUBOTA, H.; SURAK, J.G.; Anal. Chim. Acta 31, 11 (1963).
- (62) GUPTA, C.M.; Z. Anal. Chem. 204, 181 (1964)
- (63) POPA, G.; CRURERN, D.; C. Greff. Rev. Chim. 16(7) 321 (1965), C.A. 65, 4254e (1965).
- (64) BLUMENTHAL, W.B.; Talanta 15, 877 (1968).
- (65) SHARMA, V.M.; GAUR, J.; J. Electro Anal. Chem. 5 375 (1963).
- (66) GOODE, G.; HERRINGTON, J.; Anal. Chim. Acta 33, 413 (1965).
- (67) HARRAR, J.E.; RIGDON, L. P.; Anal. Chem. 41, 758 (1969).
- (68) Mc NEVIN, W.M.; BAKER, V.; Anal. Chem. 24, 986 (1961).
- (69) MIKHAILON, V.; MYASOEDOV, B.F.; Zh. Analiticheskoi Khim. 29, 493, (1964). C.A. 74, 33851p (1974).

- (70) PHILLIPS, G.; MILNER, G. W.; Analyst 94, 833 (1969).
- (71) CHUNG-GHANG, F.; THU-THSAI, H.; Anal. Chim. Acta 71, 477 (1974).
- (72) TOLG, C.; Talanta 21, 327 (1974).
- (73) BURASTERO, J. J.; MARTRESS, R.W.; Anal. Chem. 34, 378 (1962).
- (74) PALEY, P.N.; VORLICKJ, J.; Int. Geokhim. Anal. Khim. 11, 299 (1960).
- (75) HEYROUSKY, J.; Collections Czech. Chem. Commun. 31, 51 (1966), C.A. 66, 10396b (1966).
- (76) MALASOVA, L.S.; C.A. 73, 142557s (1973).
- (77) KOLTHOFF, I.; JHONSON, R.A.; J. Electrochem. Soc. 98, 135 (1951).
- (78) KHADEER, V.A.; C. A. 72, 119197p (1972)
- (79) FELTER, N.; Anal. Chem. 28 122 (1956).
- (80) FRITZ RICHARN, J.; Anal. Chem. 30, 128 (1958).
- (81) PRIBIL, R.; VESELY, V.; Talanta 11, 1145 (1964).
- (82) RODDM, C.; J. Anl. Chem. 21, 1941 (1959).
- (83) TALVITIE, N.A.; Anal. Chem. 44(2) 280 (1972).
- (84) BELLOMO, A.; DEMARCO, D.; Talanta 22, 192 (1975)
- (85) ROGERS, L.B.; Anal. Chem. 21, 777 (1959)
- (86) KOLTHOFF, I.; COETZEE, J.F.; J. Am. Chem. Soc. 79 1852 (1957).
- (87) BISHOP, E.; HITCHOCK, P.J.; Analyst 98, 553 (1973).
- (88) TURNHAM, D.S.; J. Electro Anal. Chem. 7, 211 (1972)
- (89) FREESE, F.; JASPER, J.; DEN BOEF, G.; Talanta 17 945 (1970).
- (90) FREESE, F.; DOSTERVINK, R.; Talanta 18, 1064 (1971).
- (91) TGERKOVNITSKAYA, K.A.; JUCHIN, E.; J. Anal. Chem. 18, 714 (1965).

- (92) GOODE, G.; HERRINGTON, J.; HALL, G.; Anal. Chim. Acta 30, 109 (1964).
- (93) MOUNTCASTLE, W.R.; THOMASON, P.F.; Anal. Chem. 37, 336 (1965).
- (94) COOPER, F.A.; QUALEY, J.G.; Analyst 91, 363 (1966)
- (95) MOMK, R. G.; STEEN, K.C.; Anal. Chim. Acta 26, 305 (1962).
- (96) LINGANE, J.J.; Electroanalytical Chemistry Interscience, New York, 1958, pag. 488.
- (97) LINGANE, J.J.; HARTLEY, A.M.; Anal. Chim. Acta 11, 475 (1954).
- (98) BRAININA, Kh.Z.; Talanta 18, 513 (1971).
- (99) BRAININA, Kh.Z.; "Stripping Voltammetry in Chemical Analysis", John Wiley New York, 1974.
- (100) SANCHEZ BATANERO, P.; ESCALADA PADIAL, S.; BURRIEL MARTI, F.; Química Analítica 29(2), 102 (1974).
- (101) SANCHEZ BATANERO, P.; ESCALADA PADIAL, S.; BURRIEL MARTI, F.; Química Analítica, 30(2), 63 (1975)
- (102) BURRIEL, F.; LUCENA, F.; ARRIBAS, S.; "Química Analítica Cualitativa". Ed. Paraninfo. Madrid.
- (103) PEARSON, R.G.; J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- (104) PEREZ BUSTAMANTE, J.A.; Anal. Quim. 73, 1143 (1977).
- (105) CHARLOT, G.; BADOZ-LAMBLING, J.; TREMILLON, B.; "Las Reacciones Electroquímicas". Ed. Toray, Masson. Barcelona.
- (106) POURBAIX, M.; "Atlas D'Equilibres Electrochimiques" Ed. Gauthier. Villards. Paris.
- (107) RINGBOM, A., "Les Complexes en Chimie Analytique" Ed. Dimond. Paris (1967).
- (108) SANCHEZ BATANERO, P.; "Fundamentos y aplicación de la Química Electroanalítica". Departamento de Publicaciones. Facultad de Químicas. Universidad Complutense de Madrid.

- (109) SANCHEZ BATANERO, P.; "Química Electroanalítica" Cuestiones y Problemas. Departamento de Publicaciones. Facultad de Químicas Universidad Complutense de Madrid.
- (110) ADAMS, R.N.; "Electrochemistry at Solid Electrodes" Marcel Dekker, New York.
- (111) BOOMAN, G.L.; J.Am. Chem. Soc. 78, 5533 (1956)
- (112) BESSON, J.; GUITTON, J.; "Manipulations d'Electrochimique", Ed. Masson. Paris.
- (113) BLA EDEL, W.J.; SCHIEFFER, G.W.; J.Electroanal. Chem. 80, 259 (1977).
- (114) SHOR, R.; MILLER, L.; LANDSBERRG, R.; J. Electroanal. Chem. 50, 55 (1974)
- (115) KUTA, J.; YEAGER, E.; J. Electroanal. Chem. 59 110 (1975).
- (116) ANGELI, D.N.; DICKENSON, T.; J. Electroanal. Chem. 35, 35 (1977).
- (117) BIEMAN, D.J.; FAWSETT, W.R.; J. Electroanal. Chem. 34, 27 (1972).
- (118) HOSTEETTER, A.; ROBERTS, J.; J.Chem. Soc. 41, 1337 (1919).
- (119) COOKE, W.D.; REILLEY, C.N.; FURMANIN, H.; Anal. Chem. 24, 205 (1952).
- (120) BRAININA, Kh.Z.; "Stripping Voltammetry in Chemical Analysis". Jhon Wiley & sons. N.Y.
- (121) BRAININA, Kh.Z.; Talanta 18, 551 (1971)
- (122) ROBIN, J.; "Introduction Aux Méthodes Electrochimiques" Ed. Masson Paris.
- (123) STOCK, J.T.; Anal. Chem. 36, 355R (1964).
- (124) DELAHAY, P.; Anal. Chim. Acta 27, 90 (1962).

- (125) LAITINEN, M.A.; Anal. Chem. 34, 307 (1962)
- (126) VAN NAME, D.G.; FENWICK, N.; J. Am. Chem. Soc. 47, 19 (1925).
- (127) DUMONTIER-GOUREAU, N.; TREMILLON, B.; Bull. Soc. Chim. 132 (1959).
- (128) BLACDEL, W.J.; ENGSTROM, R.C.; Anal. Chem. 50, 476 (1978).
- (129) KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.; MEEHAN, E.; "Análisis Químico Cuantitativo" Ed. Nigar Buenos Aires.
- (130) BELLOMO, A.; DE MARCO, D.; CASALE, A.; Talanta 22, 197 (1974).
- (131) VOGEL, A.I.; "Química Analítica Cualitativa" Ed. Kapelusz Buenos Aires.
- (132) BELLOMO, A.; DE MARCO, D.; CASALE, A.; Talanta 19 1236, (1972).
- (133) KODAMA, K.; "Method of Quantitative Inorganic - Analysis".
- (134) TANANEV, I.V.; IONOVA, E.A.; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2468 (1957). C.A. 3966g (1959).
- (135) HARTLEY, A.M.; LINGANE, J.J.; Anal. Chim. Acta 11, 475, (1954).
- (136) PALOMARES DELGADO, F.; VERA PALOMINO, J.; PETREMENT EGUILUZ, J. "J.E.N.". 139-DQ/I-43 (1964).
- (137) VERA PALOMINO, J.; PALOMARES DELGADO, F.; FERNANDEZ CELLINI, R.; Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. 59B, 285 (1963).
- (138) GOMEZ PANTOJA, J.; J.E.N. Q.A. 0705/N-20 (1967).
- (139) GILBERT, D.; SANDELL, E.B.; "Macrochem. J." 4, 491 (1966).

- (140) DIAMOND, R.M.; J.Phys. Chem. 63, 659 (1959)
- (141) GOMEZ PANTOJA, J.; NUMERA OLCINA, M.L.; LOPEZ MOLES, F.J.; J.E.N. Q.A. 2102/I-9 (1975)
- (142) "HANDBOOK of Chemistry and Physics" Chemical Rubber Publishing Co.
- (143) LACROIX, Y.; "Analyse Chimique: Interpretation des Resultats par le Calcul Statistique".Ed. Masson et Cie. Paris.
- (144) CHUNG, K.S.; RILEY, J.P.; Anal. Chim. Acta 28, 1 (1963).
- (145) PISH, G.; HUFFMAN, A.; Anal. Chem. 27, 1002(1955).
- (146) VENKATARAMANISH, M.; RAO, S.V.; "Analyst" 75, 553 (1960).
- (147) GRIMALDI, F.S.; JENKINS, L.B.; Anal. Chem. 29, 848 (1957).
- (148) BROADEHEAD, K.G.; HEADY, H.H.; Anal. Chem. 32, 1603 (1960).
- (149) CLINCH, J.; Anal.Chim. Acta 14, 162 (1956).
- (150) STRELOW, F.W.; Anal. Chem. 33, 1648, (1961)
- (151) BANKS, C.V.; BYRD, C.H.; Anal. Chem. 25, 416(1953)
- (152) BANKS, C.V.; EDWARDS, R.E.; Anal. Chem. 27, 947, (1955).
- (153) CHARLOT, G.; "Les Methodes de la Chimie Analytique" Ed. Masson, y Cie. Paris.

ERRATAS ADVERTIDAS

<u>Pág</u>	<u>Línea</u>	<u>Donde dice</u>	<u>Debe decir</u>
159	5	Metrhom Ea	Metrhom EA
465	31	1,800	1,000
540	24	equimolar	equiponderal
546	27	iones	cationes